



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR D'EL-OUED

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique

Filière : Hydrocarbures et Chimie

Spécialité : **Raffinage et Pétrochimie**

THEME

**Etude de l'impact de Méthanol Comme
inhibiteur de formation D'hydrates au
niveau de l'unité GPL2**

Présenté par : KHEZANE CHEMS EDDINE

Membres du jury :

Loucife khaled

Ben meya

Serouti abd elgani

Année universitaire: 2014/2015

Remerciements

Nous adresse mes remerciements

- ❖ **A Dieu Puissant:** *de nous somme donner la force et le courage pour réaliser ce travail modeste*
- ❖ **A la Direction et au corps enseignant :** *de faculté des sciences et technologie pour la qualité des formations données.*
- ❖ **A l'encadrement :** *M.SEROUTI Abdelghani pour la qualité de formation donnée, Votre gentille, votre courtois , votre disponibilité constante, votre ardeur dans le travail, Merci pour tous ce que vous avez fait pour la réussite de ce travail, nous vous souhaitons un prompt rétablissement et seul Dieu peut vous récompenser.*
- ❖ **aux membres de jurys :** *pour avoir bien voulu lire, commenter et débattre notre travail .*
- ❖ **A les Directions et à tout les personnes :** *les travailleurs de service de l'unité GPL2 DE HASSI MESSAOUD les universités de kasdi merbeh d'Ouargla et Mohamed khayder Biskra.*
- ❖ **A tout ceux ou celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail,** *Si par mégarde, nous avons oublié quelqu'un, qu'il me pardonne et qu'il soit remercié pour tous.*

Dédicace



Je dédie ce travail

- ❖ *A Mon père Amar Que tes âmes reposée en paix << amen>>.*
- ❖ *A ma mère Kaltoume : Votre tolérance, votre sens du respect et du pardon font de vous des personnalités exceptionnelles. Votre affection et votre amour de mères, ne nous ont jamais fait défaut.*
- ❖ *A mes frères et sœurs: Lakhder, Imad, Lotfi, Amena, Lobna et Naima .la famille unie.*
- ❖ *A Mes grand-mères Merci pour votre soutien moral.*
- ❖ *Et mes amies : kheled, Hichem, Ala,....*
- ❖ *A mes camarades du master raffinage 2015 bonne chance .*
- ❖ *A mes collègues de travaille en Hassi Messaoude GPL2.*

Sommaire

Titre	Page
Remerciement	
Dédicace	
Introduction	
Problématique	
Etude Technologique	
Chapitre I : description de l'unité GPL2	04
I- l'unité GPL2	04
I-1-Historique de l'unité GPL2	04
I-2- Description de l'unité GPL2	04
I-3- Description du process de l'unité GPL2	07
I-4- Le système de sécurité de l'unité GPL2	15
I-5 Unité de valorisation des condensats	18
Chapitre II : Généralités sur les hydrates	22
II -1 -Introduction	22
II-2- Définition et structure	24
II-3 Systèmes eau-hydrocarbures	29
II)-4- le diagramme de phase	30
II.5 Mise au point sur les hydrates de gaz	31
Chapitre III : prévention des hydrates	32
III-Conditions de formation des hydrates	34
III-1- Méthodes de prédiction des conditions de formation des hydrates	34
I)-les paramètres d'exploitation	47
I-1)- Données de départ	47
I-2) - Etude des conditions de formation d'hydrates dans le gaz	48
I-3)- Etude de l'influence de l'inhibiteur méthanol sur la température de formation d'hydrate et sur la zone de stabilité d'hydrate formés	55
II- Estimation du volume de réservoir de MEOH	69
III. gain entre les deux modes d'exploitation	72

VI – Recommandation	72
Conclusion	
Référence bibliographique	
Résumé	

LISTE DES FIGURES

Numéro	Titre	Page
Figure 1	Origine biosynthétique des métabolites secondaires	04
Figure 2	Acide benzoïque	06
Figure 3	Acide cinamique	06
Figure 4	Structure de base d'un Flavonoïde	07
Figure 5	Structure générale de tanins hydrolysable	10
Figure 6	Structure générale de tanins condensés	10
Figure 7	Structures chimiques de lignine	11
Figure 8	Structure d'une molécule de coumarine	11
Figure 9	Structures chimiques de stilbènes	12
Figure 10	Biosynthèse des composés phénoliques	13
Figure 11	Origine biosynthétique de différentes classes d'alcaloïdes	14
Figure 12	Les principaux cycles azotés des alcaloïdes	16
Figure 13	Structure de la molécule d'isoprène	17
Figure 14	<i>Cleome arabica</i> L. au stade fructification à Sahara septentrional (Oued Metlili: Région de Ghardaïa)	22
Figure 15	<i>Cleome arabica</i> L.	23
Figure 16	Les deux souches bactéries utilisées	25
Figure 17	Amoxyclav 30 µg/disque	25
Figure 18	Milieu de culture (Gélose Mueller Hinton).	26
Figure 19	Protocole de préparation de l'extrait méthanoïque par macération	29
Figure 20	Phénomène de cavitation acoustique	30
Figure 21	Protocole de préparation de l'extrait méthanolique par Ultrasons	31
Figure 22	Boite de pétrie contenant Gélose Muller Hinton	34
Figure 23	Disposition les disques d'extrait et d'antibiotique dans boite de pétrie.	35
Figure 24	Détection chimique des flavonoïdes	38
Figure 25	Détection chimique des composée réducteurs.	38
Figure 26	Détection chimique des tanins	39
Figure 27	Déterminationl'indice de mousse et Détection chimique	40

LISTE DES FIGURES

	du saponosides	
Figure 28	Détection chimique des stérols et triterpènes	40
Figure 29	Détection chimique des anthocyanes	41
Figure 30	Détection chimique des alcaloïdes	41
Figure 31	Rendement de deux extraits	42
Figure 32	Courbe d'étalonnage pour doser les polyphénols totaux dans les extraits	43
Figure 33	Evaluation des polyphénols totaux des deux extraits	44
Figure 34	Courbe d'étalonnage pour doser les Flavonoïde en les extraits	45
Figure 35	Teneur en Flavonoïdes des deux extraits méthanoïques	45
Figure 36	Courbe d'étalonnage de test DPPH	46
Figure 37	Evaluation de pourcentage d'inhibitions I% contre le radical libre DPPH des deux extraits méthanoïques de <i>Cleome arabica</i> L.	47
Figure 38	Moyennes des zones d'inhibition (par mm) de deux souches bactéries testés	48
Figure 39	L'effet d'extrait de macération sur <i>Escherichia coli</i>	49
Figure 40	L'effet d'extrait de macération sur <i>Staphylococcus aureus</i>	49
Figure 41	L'effet d'extrait de ultra-sons sur <i>Escherichia coli</i>	50
Figure 42	L'effet d'extrait de ultra-sons sur <i>Staphylococcus aureus</i>	50

Numéro	Titre	Page
Tableau 1	Différentes classes de Flavonoïdes	08
Tableau 2	Classification de <i>Cleome arabica</i> L	21
Tableau 3	Résultats des tests phytochimiques de <i>Cleome arabica</i> L	36
Tableau 4	Aspects, couleurs et rendements des extraits due par Macération et Ultrasons	42

Numéro	Titre	Page
Figure 1	Schéma process de l'unité GPL2	04
Figure 2	<i>(a) Glace qui brule, (b) structure des hydrate de gaz montrant les molécules d'eau</i>	06
Figure 3	<i>Localisation des principaux gisements d'hydrates</i>	06
Figure 4	<i>Accumulation d'hydrate obtenue après raclage de la conduite lors d'un entretien périodique</i>	07
Figure 5	<i>les hydrates (les molécules d'eau et les molécules gazeuses)</i>	10
Figure 6	<i>réseau cristallin des structures I, structure II et structure H des hydrates</i>	10
Figure 7	<i>Comparaison entre la taille des formateurs d'hydrates et les structures d'hydrates formées</i>	11
Figure 8	<i>Solubilité des hydrocarbures dans l'eau à 377.6 K</i>	11
Figure 9	<i>Diagramme de phases</i>	12
Figure 10	<i>estimation des hydrates à une pression donnée</i>	13
Figure 11	<i>: domaine de validité de la méthode de Katz</i>	14
Figure 12	<i>méthode de prévention d'hydrates (statoil, 2009)</i>	16
Figure 13	<i>déplacement de la courbe de rosé eau</i>	17
Figure 14	<i>les étapes de déshydrations par adsorption</i>	22
Figure 15	<i>courbe P-T de formation d'hydrates dans la section cryogénique</i>	23
Figure 16	<i>diminution de la température de formation d'hydrates</i>	25
Figure 17	<i>de méthanol dans la phase vapeur</i>	25
Figure 18	<i>pertes de méthanol dans la phase hydrocarbures liquide</i>	26

Introduction général

La demande mondiale en GPL était d'environ 239 millions de tonnes en 2008. Purvin& Gertz estime que le marché va croître pour atteindre environ 270 millions de tonnes d'ici 2014. Ainsi la demande totale va croître d'environ 3.1% par an.

Le niveau de la demande nationale de GPL est de L'ordre 1,4 millions de tonnes (sources NAFTAL) dont 90% de butane, 5% de propane et 5% de GPL carburant (GPL/c). La production de GPL dans L'unité GPL2 est de l'ordre 4800 tonnes/jours.

Elle représente un marché très important de la totalité de nos revenus d'exportation des hydrocarbures liquides et gazeux. Le GPL Carburant, plus économique et plus disponible localement, dans la consommation globale des carburants.

En raison de ses avantages économiques et écologiques, en sus de ses propriétés, comme Le faible intervalle de combustion, beaucoup de pays ont opté pour le carburant qui reste, à ce jour, l'une des énergies les plus fiables, propres et respectueuses de l'environnement.

Le niveau des investissements dans l'industrie gazière reflète l'importance grandissant de ce produit, dont l'exploitation enregistre un dynamisme fougueux. La demande accrue et le niveau des prix ont conduit au lancement de nouveaux projets d'expansion.

Les enjeux économiques et industriels de l'utilisation du gaz résident principalement en son traitement. En effet, il peut contenir des gaz acides (dioxyde de carbone et sulfure d'hydrogène notamment), et d'autres impuretés (eau, azote, ...) qu'il faut éliminer avant sa commercialisation. Lors des opérations de traitement, la présence d'eau (sous forme liquide ou vapeur), même en très faibles quantités (quelques dizaines de ppm molaire), peut entraîner la formation d'hydrates provoquant le colmatage des conduites de gaz.

Actuellement, la solution préventive la plus utilisée à empêcher la formation des hydrates enjouant sur l'équilibre thermodynamique du système triphasique, soit par chauffage des conduites, soit par ajout de composés inhibiteurs thermodynamiques (méthanol,) au cours de l'exploitation.

L'injection d'inhibiteur thermodynamique permet de décaler la courbe de formation des hydrates vers de basses températures.

Donc, les principaux objectifs de ce travail sont résumés comme suit :

- ❖ Déterminer les conditions de formation d'hydrates dans l'unité GPL2 ;
- ❖ Etudier l'influence de l'injection de méthanol comme inhibiteur de formation d'hydrates ;
- ❖ Prévention de la formation des hydrates par injection du méthanol lors de l'exploitation.

Introduction générale

Dans, le but d'atteindre les objectifs suscités, le présent mémoire est organisé, en deux (02) parties comme suit :

- ✓ La première partie est consacrée à l'étude technologique qui comporte trois (3) chapitres.
 - ❖ Chapitre1 : description de l'unité GPL2 ;
 - ❖ Chapitre1 : généralité sur les hydrates ;
 - ❖ Chapitre1 : formation des hydrates et méthode de prévention des hydrates.

- ✓ La deuxième partie c'est une étude numérique.

Problématique

Dans l'unité GPL2, en cours de la production, le gaz est en contact avec une phase aqueuse. Sous certaines conditions de pression et de température, au dessus de la température de congélation de l'eau, des dépôts de cristaux ressemblants à la glace peuvent se former.

Ces composés, communément appelés hydrates, sont connus de longues date pour se former dans les conduites, provoquant ainsi leur obturation totale. Le bouchage des équipements entraine un surcout considérable pour les exploitants, lié à l'arrêt de la production, la réparation ou remplacement d'une pièce endommagée, ou la mise en place d'une procédure de dissociation des bouchons d'hydrates.

Les hydrates posent aussi des problèmes de sécurité liée à leur instabilité et la quantité de gaz qu'ils renferment.

➤ **Historique du problème et les opérations effectuées**

Le premier bouchage a été remarqué le 18/06/97. La teneur en eau, indiquée par l'hygromètre mobil, est de l'ordre de **204ppmv** au lieu de la valeur de **3ppmv** tolérée ; ce qui engendré la formation d'hydrates dans la section cryogénique.

Une modification a été faite au niveau du process en installant un pot de purge dans le collecteur **34"** au niveau du refoulement des boosters et qui a énormément amélioré les conditions d'exploitation mais le problème d'hydrates reste toujours posé.

La première purge a été effectuée le 30/06/1997 au cours de laquelle une quantité d'eau très importante a été drainée.

La teneur en eau, analysée par le laboratoire (CRD) le 09/07/1997 est de l'ordre de **10,8ppm**.

Après cette date, les opérations sur la section d'étude ainsi que sur les paramètres de procès sont les suivant :

- Réduction de la charge à l'entrée des trains, dans le but soulager les dés hydrateurs.
- dissociation des bouchons d'hydrates par chauffage, lié à la perturbation de production.
- dissociation des bouchons d'hydrates par injection du méthanol.

I)- L'UNITE GPL2

I)-1- Historique de l'unité GPL2

L'unité de traitement de gaz du pétrole liquéfié **GPL** est implantée au centre industriel sud de HASSI-MESSAOUD. Les travaux de construction ont débuté en **1994** la supervision est assurée par la firme japonaise J.G.C (Japon Gazoline Corporation), elle est mise en marche en 1997 dans le but de récupérer le maximum de gaz de propane et de butane (C3 & C4) .

L'usine **GPL-2** a été réalisée suite à un contrat de partenariat entre SONATRACH et JGC. La partie engineering du projet a été confiée à JGC, tandis que les travaux de construction ont été entrepris par des sociétés et les entreprises de construction algériennes réparties comme suivent :

- Entreprise de Grand Travaux Pétroliers (**GTP**) 80%
- Entreprise de Génie Civil et Béton (**GCB**) 16%
- Entreprise Nationale de Construction et Charpente (**ENCC**) 3%
- Sidérurgie engineering métallique / Entreprise Chaudronnerie métallique (SIDEM/ECM) 1%

Le nombre total d'heures de travail effectuées a été de 3.250.000 heures. Le démarrage effectif de la production **le 05 Janvier 1997** par un personnel mixte Algéro-japonais.

I)-2- Description de l'unité GPL2

L'unité GPL2 a pour but de récupérer le GPL (mélange propane butane liquéfié) contenu dans les gaz associés alimentant l'unité.

➤ Le GPL produit est expédié vers Arzew via des stations de pompage (pipe LR1).

➤ Le condensât stabilisé produit dans l'unité est réinjecté dans le brut, tandis que le gaz résiduel constitué principalement de méthane et d'éthane est envoyé vers les stations de compression pour la ré injection, dont une partie est utilisée pour les besoins en gaz combustible.

➤ L'unité produit également du propane et du butane commerciaux, pour les besoins locaux. Ces deux produits sont envoyés à NAFTAL via le stockage de l'unité GPL1.

L'unité GPL2 est composée de sections suivantes :

- ◇ Un manifold de distribution d'une capacité de $40\text{MMNm}^3/\text{J}$, alimente les deux GPL de CIS.
- ◇ Une section de Boosting (section10) : composée de quatre turbocompresseurs d'une puissance unitaire de 30000CV.

- ◇ Trois trains identiques (section 11-12-13) : constitués chacun de Trois déshydrateurs (tamis moléculaire).
- ◇ Un turbo-Expandeur (refroidissement et détente).
- ◇ Fractionnement constitué de colonnes déethaniseur et débutaniseur.
- ◇ Une boucle d'huile chaude (régénération).
- ◇ Des échangeurs et des Aéroréfrigérants.
- ◇ Un Dépropaniseur (section 14) : pour la production du propane et butane commerciaux.
- ◇ Quatre sphères de stockage de GPL : (section 15) de 500m³ chacun, et d'une pomperie d'expédition.

Utilités (section 16) :

- ✓ Un réseau d'air service et d'air instrument.
- ✓ Unité d'azote pour la production d'azote gazeux.
- ✓ Un système d'injection de méthanol a pour but dégivrer la formation déshydrate.
- ✓ Un bac de stockage d'eau pour le réseau anti-incendie (sécurité) avec pomperie
- ✓ Unité de fuel gaz.

A- Capacité de l'unité GPL 2

Tableau 01 : Capacité de l'unité GPL2

	Gaz riche	Gaz pauvre
Gaz d'alimentation (MMNm ³ /J)	24	24
GPL produit (tonnes/jour)	4890	3050
Condensât (tonnes/jour)	1050	600
Propane (tonnes/jour)	240	240
Butane (tonnes/jour)	160	160

Les spécifications des produits issues de cette unité sont représentées sur le tableau

Tableau 02 : Spécification des produits

Produits	Spécifications	Teneurs
GPL	C2-	< 3% en mol
	C5+	< 0.4% en mol
	Eau	< 50 ppm
Gaz traité	Pression	>= 28 bars
	Température	<= 55°C
	Teneur eau	<= 3 ppmv
Propane	C4+	< 2.5% en vol
	TVR	< 14.34 barg
Butane	C5+	< 2% en vol
	TVR	< 4.83 barg

B- Bilan de matière de GPL2 :

Les bilans design de l'unité GPL2 pour un gaz riche est représentés sur le tableau suivant :

Tableau 03 : Bilan de matière design de l'unité dans le cas d'un gaz riche

NATURE		Charge	Gaz traité	GPL	Cond	Propa	Buta
M O L A I R E	H2O	0.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	N2	2.68	3.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO2	1.53	1.73	0.00	0.00	0.00	0.00
	C1	63.14	70.92	0.00	0.00	0.00	0.00
	C2	18.13	20.22	1.38	0.00	2.07	0.00
	C3	9.16	3.79	65.01	0.00	96.00	3.00
	IC4	0.84	0.11	8.29	0.09	1.28	22.32
	NC4	2.43	0.20	24.92	2.00	0.65	73.48
	IC5	0.39	0.01	0.32	26.62	0.00	0.97
	NC5	0.55	0.01	0.08	39.93	0.00	0.23
	C6	0.31	0.00	0.00	22.95	0.00	0.00
	C7	0.11	0.00	0.00	8.41	0.00	0.00

	Total	100	100	100	100	100	100
Poids Mol		24.13	20.00	48.68	77.43	44.08	57.87
Débit kmol/h		13139.0	12477.0	1247.7	187.4	228.3	114.1
Débit Sm ³ /h		314811	298948	-	-	-	-
Débit kg/h		317072	261118	60730	14540	10063	6604
Pression barg		26.0	32.4	14.0	14.4	19.5	19.9
Température °C		60.0	84.3	55.4	55.0	56.6	55.0

I)-3-Description du process de l'unité GPL2

I)-3-1-Section Manifold

L'arrivée du gaz au manifold par différentes sources alimente l'unité de GPL₂. Ces gaz sont issus de la séparation du pétrole brut au niveau des champs de séparation appelés communément "satellites", les gaz venant des complexes CINA (centre industriel nord) et CIS (centre industriel sud section traitement) et UTBS

Les 3 collecteurs primaires reçoivent une charge de telle manière on aura

- Un collecteur est qui regroupe les gaz du satellite est : E1a, E2a et S1a.
- Un collecteur ouest collecte les gaz du satellite ouest : W1a, W2a et W1c.
- Un troisième collecteur qui réunit les gaz provenant de la zone de traitement les gaz de LDHP₁, LDHP₂, (ligne directe à haute pression) et ceux de LDBP₁, LDBP₂ (ligne directe à basse pression qui ont subi une compression de 11bar à 28 bar) et les gaz de 2^{ème} étage (qui ont subi une double compression de 6 à 11bar puis à 28bar)

Ces 3 collecteurs renvoient le gaz dans un autre collecteur d'alimentation de 48" d'une capacité de 40Million. N.m³/jr (en unité standard 42Million S. m³/jr) et ce dernier alimente le GPL1 et GPL2.

Une ligne de banalisation munie d'une vanne de banalisation assure l'évacuation du gaz du collecteur d'alimentation à un autre collecteur résiduel en cas d'augmentation de la pression. Le gaz est par la suite comprimé et réinjecté dans des puits.

Les collecteurs d'alimentation et résiduel sont munis d'une sécurité de surpression grâce à des vannes de torches qui y sont installées.

Le gaz envoyé par CINA pique directement dans la conduite du GPL₂ pour atteindre une capacité de 24Million. N. m³/jr.

Le gaz qui provient de l'UTBS (unité de traitement) rentre dans les deux conduites de GPL₂ 42'' et GPL₁ 20'' pour que ce dernière (GPL₁) reçoit une capacité 5,6M.S. m³/jr.

I)-3-2-Section boosting: (voir annex B FIG1)

Avant que le gaz ne soit comprimé il devra être en premier lieu séparé et cela est assuré par son passage par deux ballons de séparation (SLAG-CATCHER) qui ont pour rôle d'éliminer une quantité de liquide.

Le fond du ballon est envoyé vers la section de traitement car il contient une quantité de condensat et le haut de ce ballon est envoyé vers La section boosting qui est composée de quatre compresseurs Nuevo-Pignone de type BCL 506 A entraînés par turbine à gaz de type "General Electrics Fram 5001".

Le gaz provenant du manifold à une pression de 28 bars après passage dans les ballons d'aspiration (10-D101 A/B/C/D) pour séparer les liquide. le haut de ce ballon est comprimé dans les compresseurs (10-K101 A/B/C/D), dont l'un est en stand-by à une pression de 97 bars (soit une température de 125°C).

Ce compresseur est entraîné par une turbine qui est composée par un moteur de lancement et un compresseur axial, une sal de combustion qui donne naissance à une énergie pour tourner deux roues HP et LP puis un multiplicateur de vitesse pour augmenter la rotation du compresseur afin d'augmenter la vitesse de rotation du compresseur a gaz (c'est un compresseur centrifuge à 6roues.

Ces gaz sont ensuite refroidis à une température de 50°C par des aéro-réfrigérants (E101), puis se dirigent vers les ballons de refoulement (10-E202 A/B/C/D) où a lieu la séparation et l'élimination de l'eau condensée. Les gaz sortant en tête de ces séparateurs sont collectés dans un collecteur commun de 34'' qui alimente les trois trains.

I)-3-3- Section de déshydratation : (voir annex B FIG2)

La teneur en eau du gaz d'alimentation est de 1600 ppmv. Celui-ci traverse de haut en bas les séchers contenant un lit de tamis moléculaires type 4 A° qui élimine et réduit la teneur en eau à moins de 1 ppmv, Ce dés hydrateur est un ballon qui comporte un support métallique et un support granulaire forme bille 1/2'' et 1/4'' et une couche de tamis 1/8'' de forme cylindrique.

➤ **Dés hydrateurs en service:** (XV-201) c'est une vanne tout ou rien par la quelle le gaz rentre dans cette section pour passer dans le haut des trois dés hydrateurs (sécheurs) dont l'un est en régénération.

Deux filtres V-201A/B en aval des trois sécheurs retiennent les éventuelles particules de poussière afin d'éviter les bouchages dans les instruments de mesure et les appareils sensibles

ainsi que l'érosion de ces derniers. Des hygromètres en ligne placés à la sortie de la section de déshydratation servent à mesurer la teneur en eau du gaz séché. Toujours $T = 50^{\circ}\text{C}$, $P = 95 \text{ bar}$.

➤ Dés hydrateurs en régénération :

Une partie de ce gaz déshydraté ($54 \text{ KNm}^3/\text{h}$) est chauffée dans les échangeurs d'huile E-201A/B/C pour augmenter sa température jusqu'à $T = 275^{\circ}\text{C}$. pendant 2 heures Ce gaz passe au fond du ballon de régénération pour faciliter l'évaporation des gouttelettes d'eau absorbées par le tamis. On récupère les liquides dans le ballon D-202 qui sera envoyé vers le traitement par une vanne LV-202, après avoir refroidis ce gaz à 50°C par son passage à travers les aéro E-202 A/B, dans ce parcours la pression du gaz chute de 10bar (87 bar) c'est pour cette raison on le renvoi dans la 6^{ième} roue du compresseur pour le comprimer à 95bar avec le gaz provenant du manifold.

après la régénération du tamis un gaz du process froid passe à travers le ballon de régénération pour le refroidir dont l'objectif est d'éviter la perturbation de la température dans le train.

Donc le cycle d'un dés hydrateur est 12heures : 8heure de service et 4heure de régénération (2 heures de chauffage et 1heure 40min de refroidissement)

Remarque : les 20 minutes restantes sont dues au jeu de vanne.

I)-3-4- Section de refroidissement et de détente: (voir annex B FIG3)

Le gaz à une pression de 94bars de 50°C se divise en deux courants, l'un se dirige vers l'échangeur 11-E-203 ; et l'autre vers l'échangeur 11-E-204 pour un premier refroidissement jusqu'à une température de 14.3°C .

Les deux courants convergent vers le même échangeur 11-E-205 où leur température diminue jusqu'à 12°C .

Le gaz de charge passe ensuite dans un séparateur haute pression 11-D-203 où les deux phases : gaz et liquide sont séparés. Après avoir cédé ses frigories dans l'échangeur 11-E-204, le liquide de ce ballon est envoyé comme première charge du Déethaniseur, introduite au niveau de 21^{ème} plateau, tandis que la phase gazeuse subit une détente dans le turbo-expandeur 11-K-201 jusqu'à une pression de 21 bars et une température de -43°C .

Le liquide forme après détente est séparé de son gaz dans le séparateur basse pression 11-D-204.

Le gaz du ballon 11-D-204 refroidit le produit de tête du 11-C-201 jusqu'à une température de -24°C dans l'échangeur 11-E-208 puis il se mélange avec le gaz du ballon de reflux du déethaniseur 11-D-205 en formant le mélange du gaz résiduel.

Ce mélange de gaz refroidit par la suite le gaz de charge dans l'échangeur 11-E-203. La température du gaz résiduel à la sortie de l'échangeur 11-E-203 est de 42.3°C.

Ce gaz résiduel est comprimé dans le compresseur du turbo-expandeur 11-K-201 jusqu'à une pression de 28bars avant d'être envoyé vers le manifold, puis vers les unités de réinjections.

Le liquide provenant du ballon 11-D-204 aspire par pompe 11-G-201A/B vers l'échangeur 11-E-207, pour refroidir le gaz de tête du déethaniseur et le gaz de charge dans l'échangeur 11-E-205 ; ensuite il est acheminé vers le 11-C-201 comme une deuxième charge, introduite au niveau de 13^{ème} plateau.

Les deux températures de ce liquide à la sortie de chaque échangeur sont respectivement de -16°C et de -5.7°C.

I)-3-5- Section de fractionnement : (voir annex B FIG4)

I)-3-5 -1- Déethaniseur (11-C-201)

C'est une colonne de fractionnement constituée de 48 plateaux à clapets. Les paramètres opératoires de cette colonne sont les suivants :

- Pression de service 23.6bars.
- Température de tête : -23°C.
- Température de fond : 90°C.
- Reflux total.

Deux circuits assurent l'alimentation de la colonne 11-C-201. L'alimentation supérieure, provenant du ballon 11-D-204, est introduite au niveau du 13^{ème} plateau à une température de -5.7°C tandis que l'alimentation inférieure est assurée par le liquide du ballon 11-D-203. Ce liquide est introduit au niveau du 21^{ème} plateau à une température de 9°C.

La vapeur de tête est condensée partiellement dans les échangeurs 11-E-207 et 11-E-208, placés en séries, ensuite elle est récupérée dans le ballon de reflux 11-D-205.

Le rebouillage est assuré par le rebouilleur 11-E-209 qui garantit une température de fond de 90°C.

Le produit de fond de cette colonne est utilisé comme charge pour la colonne 11-C-202.

I)-3-5 -2- Débutaniseur (11-C-202)

C'est une colonne à 33 plateaux à clapets fonctionnant à une pression de 14bars. Celle-ci est conçue pour séparer le produit de fond du déethaniseur en :

- ❖ **Produit de tête** : GPL (mélange de propane et butane)
- ❖ **Produit de fond** : condensât (fraction pentane et plus)

Les vapeurs de tête à 67°C sont entièrement condensées dans les aéroréfrigérants E-210 où le GPL est recueilli dans le ballon de reflux D-206 à une température 55°C. Une partie de ce liquide est retournée par la pompe G-203 A/B comme reflux vers le 1^{er} plateau du débutaniseur C202 afin de maintenir la température de tête, l'autre est acheminé vers le stockage.

Le système de rebouillage assure une température de fond de 152°C dans le rebouilleur 11-E-211.

Les condensats chauds sortant de ce dernier sont refroidis dans l'Aéroréfrigérants 11-E-212 à une température de 55°C pour être envoyés vers l'unité de traitement de brut.

I)-3-6- Section d'huile chaude : (voir annex B FIG5)

Un système d'huile chaude est prévu afin d'assurer le chauffage du gaz dans :

- Le rebouilleur du déethaniseur E-209.
- Le rebouilleur du débutaniseur E-211.
- Le rebouilleur du Dépropaniseur 14-E-302.
- Les réchauffeurs de gaz de régénération E-201-A/ B/C.

Ce système d'huile se compose :

- Du four H-231
- Du ballon tampon d'huile chaude D-231
- Des pompes d'huile chaude G-231A/B/C
- Du refroidisseur d'huile chaude E-231
- Des récupérateurs de chaleur de l'échappement des boosters 10-H-101A/B/C/D.
- Du ballon d'appoint 10-D-103
- De la pompe d'appoint 10-G-101

Le chauffage est assuré par un fluide colporteur (Torada TC). L'huile chaude refoulée par les pompes G231 A/B/C est transférée du ballon tampon D231 au récupérateur de chaleur 10-H101A/B/C/D afin de subir un préchauffage à une température de 207°C (récupération de la chaleur des gaz chauds d'échappement des turbines) et est ensuite chauffée à une température à 288°C dans le four (H-231).

Après avoir libérée ses calories dans les rebouilleurs et les échangeurs, l'huile revient au ballon tampon d'huile le circuit d'huile étant un circuit De la pompe d'appoint 10-G-101

I)-3-7-Section de Dépropaniseur (14-C-301) : (voir annex B FIG6)

Le Dépropaniseur est une colonne composée de 33plateaux à clapets, son rôle est de produire du propane comme produit de tête et le butane comme produit de fond. Le

Dépropaniseur fonctionne à une pression de 20bars, une température de 58°C en tête et 111°C au fond.

La charge du Dépropaniseur provient du stockage, assurée par l'une des pompes de recyclage 15-G-402A/B et rarement par les pompes d'expédition, le Dépropaniseur est équipé d'un rebouilleur 14-E-302, d'un ballon de reflux, de pompes de reflux 14-G-301A/B, d'aérocondenseurs de propane et de refroidisseurs de butane. A préciser que les deux produits sont stockés au niveau de l'unité **GPL1** avant d'être livrée à **NAFTAL**.

I)-3-8- Section de stockage et pomperie (15) : (voir annex B FIG7)

La section de stockage et pomperie est composée de :

- ✓ 3 sphères de stockage de GPL (15-T-401-A/B/C) d'une capacité de 500m³ chacune.
Dans le cas du démarrage ou de l'arrêt, la sphère de stockage 15-T-402 (500m³), est utilisée pour stocker les produits hors spécifications.
- ✓ 2 pompes immergées (15-G-402-A/B) sont utilisées pour alimenter le 14-C-301 en GPL ou pour recycler les produits hors spécifications vers le 11-C-201 ou vers le 11-C-202.
- ✓ 3 pompes immergées (15-G-401-A/B/C) sont utilisées pour l'expédition des GPL, à une pression de 30bars, vers H.E.H.

I)-3-9-Section utilités

a- Réseau d'air instrument et d'air service

L'air fourni par les compresseurs axiaux des turbines à gaz et les compresseurs d'air à vis sert ;

- d'une part pour fournir de l'air service (besoins unité, utilités utilisation pour soufflage nettoyage ou autres)
- d'autre part l'air instrument (air séché par des sécheurs d'air à alumine) pour les vannes de contrôle et l'instrumentation de l'unité.

b- Unité de production d'azote

Pour des raisons de sécurité les procédures imposent un inertage des capacités ou équipements avant chaque ouverture ou intervention avec feu (soudure, chalumeau...). Une unité de production d'azote a été installée à cet effet pour production d'azote gazeux avec une pureté de 98% et un débit d'environ 300 Nm³/hr

Le système de gaz inerte est constitué :

- du générateur de gaz inerte 16-V-521

- du compresseur de gaz inerte 16-K-521
- du réservoir de gaz inerte 16-D-521.

Le gaz inerte est transféré du 16-V-521 au 16-K-521 après passage dans le 16-D-521, il est distribué dans l'usine de GPL 2 par un réseau de distribution.

c- Système de fuel-gaz ou gaz combustible

La source du gaz combustible est prise à partir du gaz résiduel retournant vers les stations de ré injection (gaz sec).

Celui-ci assure l'alimentation en gaz combustible

- des quatre turbines à gaz KT-101 à une pression de 6 bars
- des trois fours H-231 à une pression de 1.5 bars
- des quatre pilotes du réseau de torches à une pression de 1 bar

I)-3-9-réseau torche

Le système de torche est constitué de trois torches distinctes.

- *Torche compresseurs 30''* : Elle assure la décompression des compresseurs fonctionnant à une pression de 97.3 bars en moins de 5 minutes.
- *Torche haute pression 24''* : Chaque train est doté d'une torche de décompression pour assurer la sécurité de l'installation et des équipements en cas de déclenchement électrique, augmentation de pression, incidents ou autres.
- *Torche froide 14''* : Les produits de tête de chaque train sont combinés et envoyés vers la torche via le ballon tampon de torche froide 17-D601.

I)-3-10- Salle de contrôle

En phase de démarrage, les vannes stratégiques de process et celles des machines tournantes sensibles sont actionnées à partir des régulateurs en salle de contrôle pour assurer une évolution graduelle des différents paramètres (pression, température, débit, vitesse de rotation...).

La salle de contrôle de l'unité GPL2 est équipée d'un système de contrôle récent et sophistiqué appelé Distributed Control System (DCS), composé de huit consoles I.C.S (Information Control System) assurant l'interface entre l'opérateur et les organes de régulation.

Des imprimantes permettent de faire ressortir tous les paramètres gérés par le M.I.F (Management Information Field). Il existe également un système de gestion d'arrêt d'urgence de l'unité appelé E.S.D (Emergency Shut Down).

I-3-11- laboratoire de contrôle

Le laboratoire doit coopérer avec le service de production au moyen d'analyses des flux intermédiaires et des produits finis (gaz résiduel, condensât et GPL). Ces analyses sont effectuées pour :

- Garantir la conformité des produits aux spécifications commerciales.
- Détecter les anomalies de fonctionnement du process et permettre le rétablissement des conditions opératoires (paramètres du process).
- Optimiser le fonctionnement des installations.

L'unité GPL2 est dotée d'un laboratoire d'analyses afin de vérifier la conformité des produits au cours du processus de transformation. Les différentes analyses effectuées pour le contrôle de la qualité sont :

- Détermination de la composition molaire des produits par la chromatographie en phase gazeuse et celle en phase liquide.
- La mesure de la tension de vapeur Reid (T.V.R) à l'aide de bombes de prélèvement.
- La détermination de la densité à partir de la composition molaire.
- La mesure de la teneur en eau du GPL (taux d'humidité) au moyen d'un hygromètre.

I)-4- Le système de sécurité de l'unité GPL2

Le système de lutte contre l'incendie sera constitué des équipements et installations suivants :

1-Pompe et réservoir d'incendie

Le système d'alimentation en eau anti-incendie sous pression sera constitué :

- Une pompe d'incendie principale entraîné par moteur.
- Une pompe d'incendie de réserve entraîné par moteur diesel.
- Une pompe pour le maintien le réseau d'eau à 6 bars.
- Une pompe jockey de réserve.
- Un réservoir d'eau anti incendie (à toit conique)

2- Réseau d'eau anti-incendie

- IL sera réalisé autour et le long de routes de l'usine, il sera à l'air libre sauf lorsqu'il traverse la route ainsi que la zone d'accès.
- Il sera prévu l'installation de vannes de sectionnement en points stratégiques et en quantité suffisantes.

3- Bouches d'incendie

Ils ont connectés à la canalisation principale, et installés le long des routes de l'usine à des intervalles ne dépassant pas 40m.

4- Armoire à tuyaux souples

Elle sera installée toutes les deux bouches d'incendie.

5- Dévidoir à tambour extérieur de tuyaux souples :

Un tuyau souple semi-rigide de 40 mm de diamètre et de 20 m de longueur avec une lance à jet diffusé à celui plein sera prévu pour le point stratégique de l'unité.

6- Extincteur d'incendie

- Des extincteurs portatifs à poudre sèche de 12kg (intérieur des abris de compresseurs, du bâtiment de contrôle).
- Des extincteur portatifs à CO₂ de 5kg (intérieur de l'abris de pompes (GPL) et de la sous station).
- Des extincteurs de 50 kg de poudre sur roues (zone de procédé, extérieur de l'abri de pompes GPL et de compresseur).

7- Système fixe de refroidissement à l'eau

Sera prévu pour les sphères.

8- Système d'extinction à CO₂

Il est basé sur un système d'injection totale, sera installé pour : enveloppes de turbine à gaz, sous station, salle de contrôle d'armoires, salle d'électricité et espace d'accès libre).

9- Système d'extinction à poudre sèche

Il est basé sur un système d'injection totale, sera installé pour : pompe GPL, transformateur, turbo-expander.

10- Système d'alarme d'incendie

A les caractéristiques suivantes :

- **Salle de contrôle** : sirène à moteur, boutons poussoirs, détecteurs de fumée pour le système d'extinction à CO₂, sonnerie d'alarme d'incendie, lampe de projection CO₂.

- **Sous station** : détecteurs de fumée pour le système à CO₂ pour la salle de l'appareillage de commutation, bouton poussoir, sonnerie d'alarme d'incendie, lampe de projection CO₂.

description de l'unité GPL2

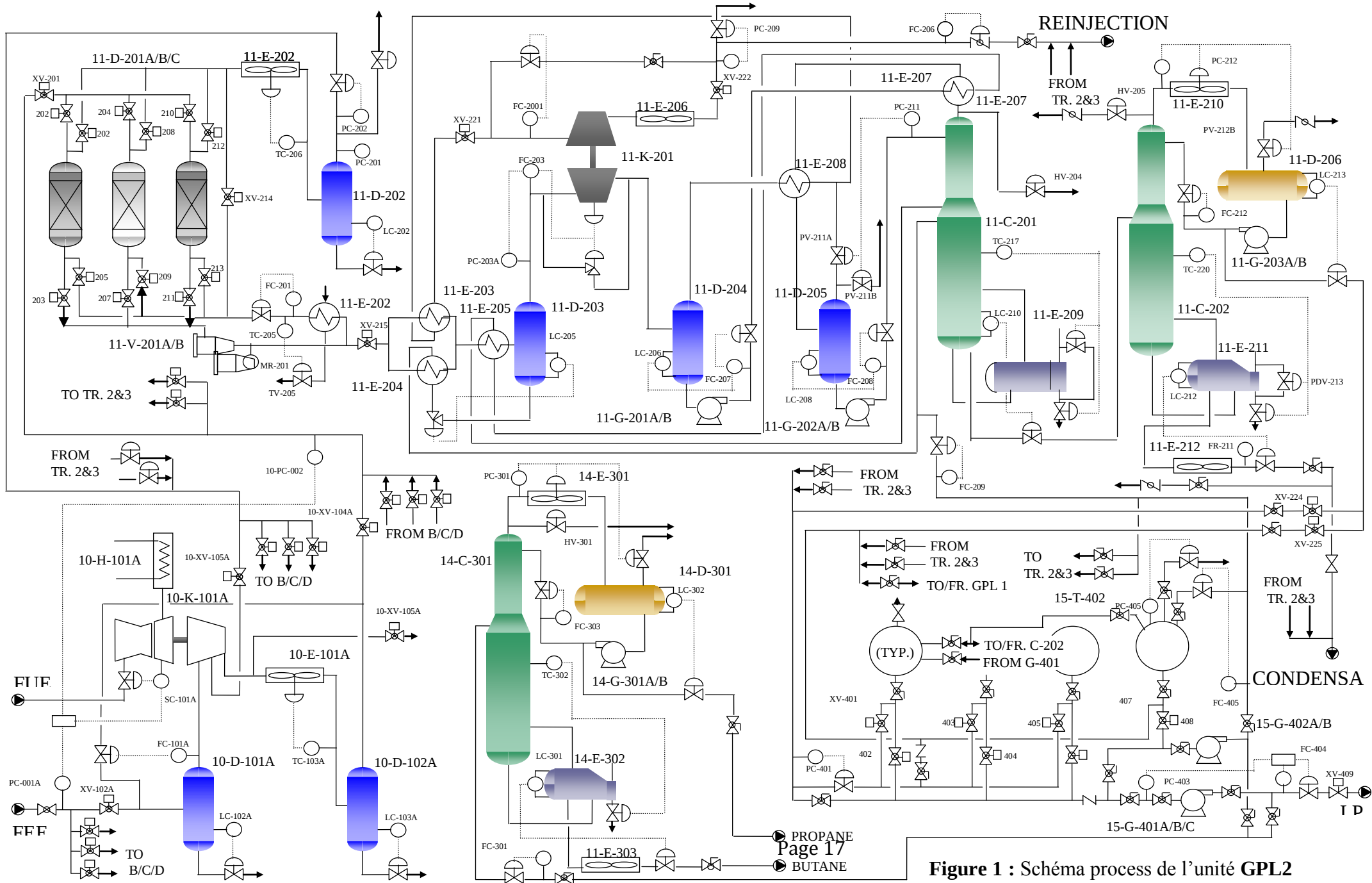


Figure 1 : Schéma process de l'unité GPL2

I)-5 Unité de valorisation des condensats

L'unité de valorisation des condensats a été mise en service en septembre 2005 suite à un contrat de partenariat entre la société nationale **Sonatrach** et la firme japonaise **JGC** (Japan Gasoline Corporation).

Le projet de valorisation a pour objet de récupérer les condensats sous forme de condensats pré-mélangés avec le Naphta et la gasoline, pour répondre aux spécifications commerciales telles que la TVR et la densité. Condensats qui sont pour l'instant renvoyés aux réservoirs de brut comme slop, entraînant une déstabilisation de l'exploitation des unités de distillation car aucune installation d'exportation n'est disponible pour ces produits de condensat.

Le système de valorisation des condensats sera conçu sur la base des conditions d'exploitation indiquées dans le tableau ci-dessous au niveau de jonction aux unités respectives RHM1, RHM2, GPL1, GPL2 et UFC.

Tableau 04- Conditions d'exploitation aux points de jonction

Unité	RHM1		RHM2		GPL1	GPL2	UFC	pipeline
Fluides	Essence	Naphta	Essence	Naphta	C5+	C5+	C5+	C5+
Pression (kg/cm ²)	4,0	2,7	5,0	5,0	17,0	13,5	17,0	5,0
Température (°C)	55	143,7	55	55	55	55	55	55
Débit maxi (T/j)	115	135	515	425	240	1040	535	15000
Densité (kg/l)	0,6876	0,742	0,704	0,742	0,657	0,654	0,655	0,7194
TVR (kg/ cm ²)	0,9	0,19	0,54	0,19	0,92	0,95	1,06	0,35
Poids moléculaire	81,826	105,37	89,417	105,37	78,81	78,47	78,35	

Spécification de produits

Les spécifications ci-dessous seront appliquées produit fini.

	Densité (kg/l)	TVR (kg/cm²)
Condensat produit	0,71<densité<0,725	<=0,75

I)-5-1 Description du procédé

I-5-1- Réception des produits RHM1/2 et collecte des produits RHM1 et RHM2

L'essence et le naphta produits par RHM2 seront fournis au système de valorisation des condensats. Un contrôleur de débit et une vanne de contrôle seront prévus pour chaque ligne d'alimentation partant de l'unité RHM2 existante au système. Deux produits, essence et naphta, arriveront en phase liquide à 55°C.

Les produits essence et naphta en provenance de RHM1 et de RHM2 seront tous mélangés, bac des produits RHM1/2(10-T-001), la tension de vapeur du mélange sera de 0,78 kg/cm² à 55°C, le mélange sera stocké dans un bac à toit flottant (10-T-001).

I)-5-2- Stockage et transfert des produits RHM1/2

Les produits stockés dans le bac (10-T-001) seront de façons continues transférées vers un système de mélange grâce à des pompes de transfert munies d'un contrôle débit, à savoir (10-G-001A/B).

I)-5-3- Collecte des produits GPL1, GPL2 et UFC

Les unités GPL1, GPL2 et UFC constituent chacune la source d'alimentation en condensat de l'unité (UVC).

Chaque condensat sera directement envoyé vers le système mélangeur, les condensats ainsi introduits dans le système seront mélangés les uns aux autres dans une seule ligne, celui-ci contrôle la densité et la TVR du mélange, de façon à ce que dernier se conforme à la spécification de produit. Le condensat excédentaire sous le contrôle-dosage sera retourné à la source originale, à savoir séparateur MP (TRT), grâce au contrôleur de pression.

I)-5- 4- Mélange de tous les produits

Le système de mélange comprendra le mélangeur statique (X-001), un contrôleur de pression et un système analyseur du mélange sur densité et TVR.

Le mélangeur statique à pour rôle d'achever un mélange satisfaisant des produits. Sa pression de service sera réglée à 3,5 Kg/cm² grâce au contrôleur de pression afin d'empêcher que le fluide ne se vaporise.

Le contrôleur doseur fonctionne automatiquement de façon à régler la combinaison de différents condensats C5+ et le mélange ainsi mis au point sera transféré en qualité de condensat produit dans un bac de stockage, appelé bac de condensat (T-101A/B/C).

I)-5-5- Stockage de produit mélangé comme condensat

Trois bacs de condensat (T-101A/B/C) seront installés pour stockage du condensat produit ; un pour réception, un pour transfert, un pour stabilisation. Chaque réservoir aura une capacité de 2500 m³.

Du point de vue de la sécurité, il sera prévu deux soupapes de respiration en tête du réservoir afin d'empêcher que ce dernier ne soit soumis aux conditions de surpression ou de dépression ou vide. Le vaporisât sera dégagé vers l'atmosphère en cas de surpression, et dans le cas contraire, de l'aire ambiante sera pris dans le réservoir.

De plus, un système de couverture au gaz sera retenu pour maintenir la pression intérieure à une pression légèrement supérieure à la tension de vapeur considérée pour empêcher que le produit stocké ne se vaporise.

I)-5-6-Expédition du condensat dans la canalisation existante

Trois pompes d'expédition de condensat (G-101A/B/C) seront installées pour expédier vers la canalisation existante les condensats stockés. Chaque pompe aura une capacité nominale de 250 m³/h.

Des lignes de retour avec contrôle de débit seront prévues non seulement pour la protection de la pomperie d'expédition en assurant le débit minimum, mais aussi pour :

- Transvaser le condensat produit d'un bac à un autre ;
- Retourner le condensat off spec au séparateur MP pour retraitement.

II)-Généralités sur les hydrates

II)-1 - Introduction

Les hydrates de gaz ont été mis en évidence dans l'industrie pétrolière pour la première fois par Hammerschmidt [Hammerschmidt, 1934] qui montra que le fréquent bouchage des pipelines de gaz aux Etats-Unis n'était pas causé par la formation de glace, mais plutôt par la formation d'hydrates de gaz.

L'exploitation du gaz naturel s'est heurtée à des difficultés liées au bouchage des canalisations par dépôt des cristaux.

Ces cristaux sont, en effet, constitués par des hydrates apparaissant bien au-dessous de la température de formation de la glace. il s'agit de composés d'inclusion que forment avec l'eau certains des constituants du gaz et en tout premier le propane.

Pour éviter le bouchage des canalisations, les installations de production et de transport doivent être protégées des risques de formations d'hydrates. Une première façon d'y arriver consiste à déshydrater le gaz. Lorsque ce n'est pas possible, il faut se placer dans des conditions de température et de pression permettant d'éviter la formation des hydrates ou introduire un inhibiteur.

L'eau liquide en présence de gaz acide (gaz contenant du CO_2 , H_2S etc.) peut accélérer la corrosion des pipes. Ainsi que, La dissolution des hydrocarbures dans l'eau peut créer de réels problèmes d'environnement tel que la pollution des nappes aquifères.

Les hydrates de méthane se décomposent très rapidement, ce qui permet au méthane de pénétrer dans l'atmosphère sous forme de gaz. Si l'on met le feu à cette glace, elle s'embrase immédiatement (Figure 1 a).

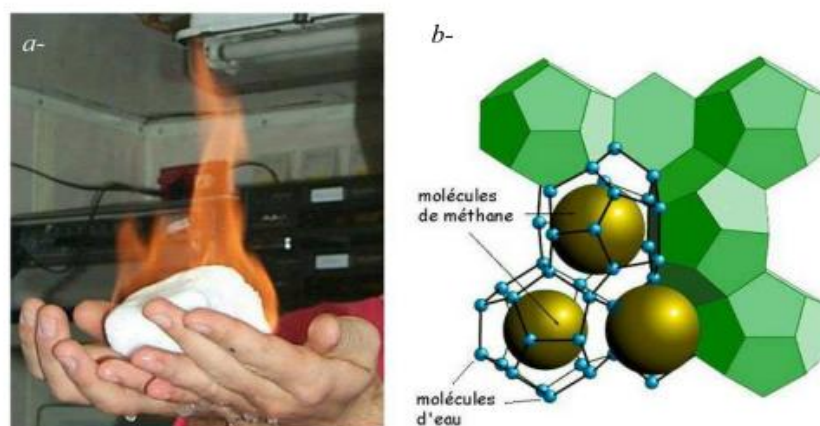


Figure 2: (a) Glace qui brûle, (b) structure des hydrate de gaz montrant les molécules d'eau "emprisonnant" une molécule de méthane (<http://www.insu.cnrs.fr>).

La réaction de formation d'hydrates peut être schématisée de la manière suivante :



- ✓ **M**: représente le formateur d'hydrates,
- ✓ **n** est le nombre de moles d'eau pour une mole de formateurs d'hydrates (c'est le nombre d'hydratation);
- ✓ **β** est une phase vapeur ou liquide. Un hydrate est dit simple lorsque les cavités sont occupées par le même type de formateurs d'hydrates. L'hydrate est dit double ou mixte lorsque les cavités sont occupées par deux ou plusieurs types de formateurs d'hydrates.

A l'état naturel, il existe de nombreux gisements d'hydrates de gaz comme cela est indiqué dans la figure 3.

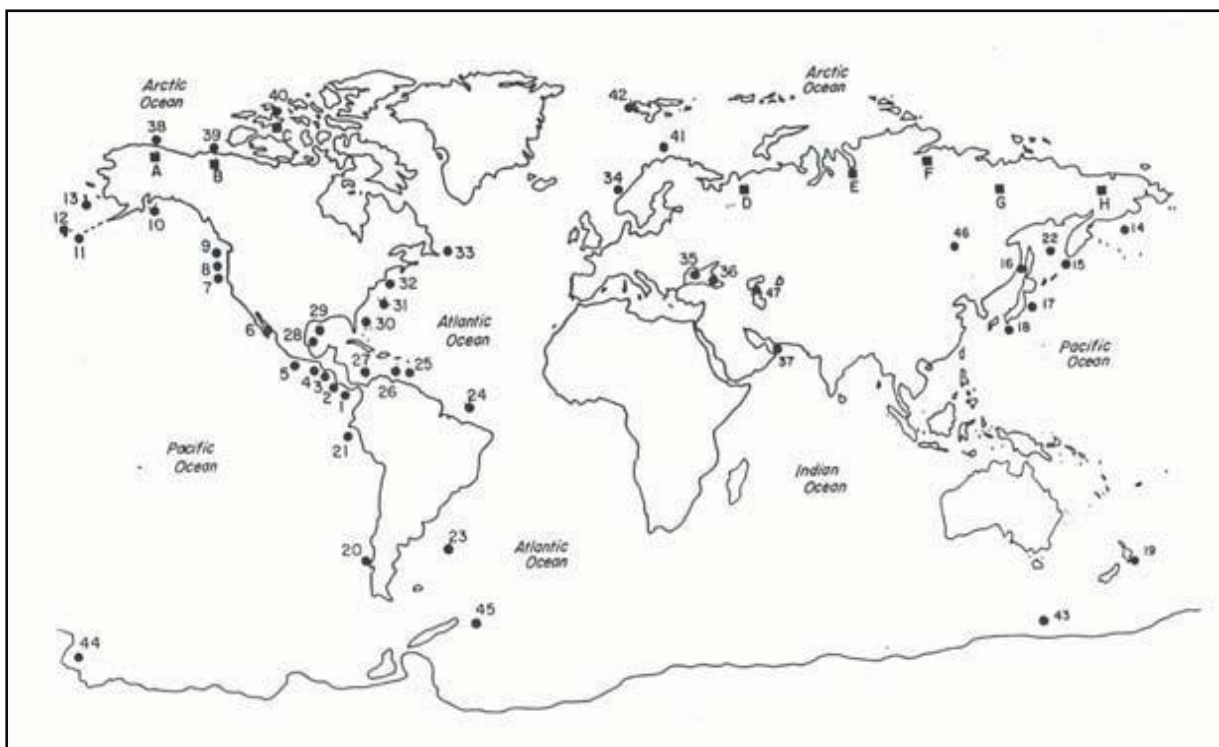


Figure 3 : Localisation des principaux gisements d'hydrates

Ces gisements sont localisés aux fonds des océans et dans les régions glaciales de la planète qui correspondent aux conditions de températures et de pressions qui sont favorables à leur formation et à leur conservation dans des durées de temps géologiques.

Ces hydrates naturels peuvent constituer une ressource énergétique importante. Dans le cas du réchauffement climatique mondial, ils pourraient se dissocier et libérer ainsi des gaz à effet de serre (méthane, dioxyde de carbone), mais ce point est encore sujet à débat.

Un autre aspect négatif des hydrates est qu'ils peuvent conduire au colmatage des conduites de gaz et/ou des unités de traitement industrielles. Ceci engendre un domaine de recherche très important pour l'industrie (Figure 4).

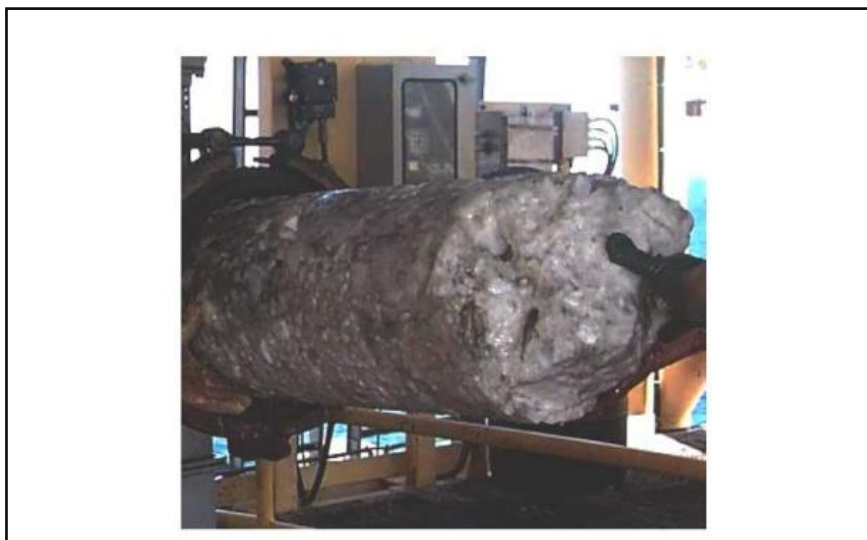


Figure 4 : Accumulation d'hydrate obtenue après raclage de la conduite lors d'un entretien périodique (source Petrobras, Brasil).

II)-2- Définition et structure :

Les hydrates sont des structures cristallines qui se forment dans des conditions de hautes pressions et à basses températures (Sloan, 1998). Ils sont composés d'un réseau de molécules d'eau stabilisé par des formateurs d'hydrates (molécules organiques azote, argon, hydrogène).

Les formateurs d'hydrates sont généralement à l'état gazeux, mais ils peuvent être également à l'état liquide. Les molécules d'eau sont reliées entre elles par des liaisons hydrogènes et sont reliées aux formateurs d'hydrates par des liaisons de type van der Waals qui correspondent à des énergies de liaisons plus faibles que les liaisons hydrogènes.

Les hydrates appartiennent au groupe des clathrates, puisqu'ils contiennent deux types de composés : les molécules d'eau et les molécules gazeuses (figure 4).

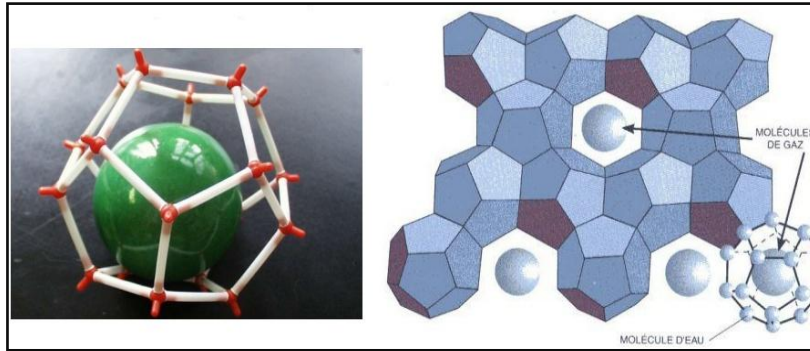


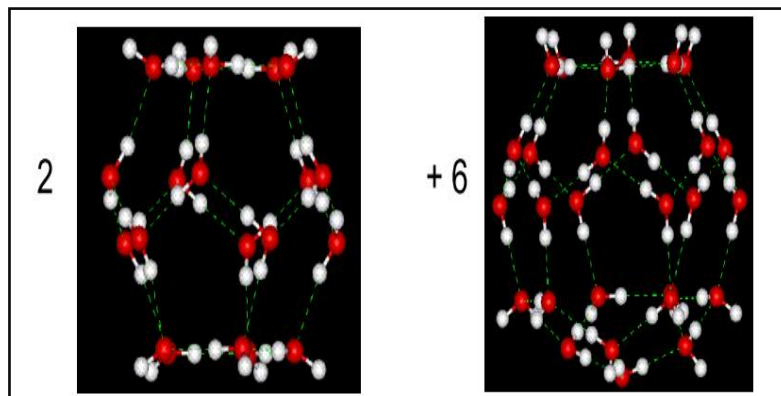
Figure 5 : les hydrates (les molécules d'eau et les molécules gazeuses)

L'interprétation des expériences de diffraction de Von Stackelberg (1949, 1954 et 1956), Von Stackelberg et Mueller (1951a et 1951b), Claussen (1951a et 1951b) et Pauling et Marsh (1952) a conduit à la détermination de deux structures d'hydrates.

La structure cubique I (SI) et la structure cubique II (SII) (figure 2-2). Une troisième structure d'hydrates, la structure hexagonale H (SH), a été récemment découverte par Ripmeester et al. (1987). Les répulsions des formateurs d'hydrates vis-à-vis des molécules d'eau expliquent ces trois formes cristallines différentes.

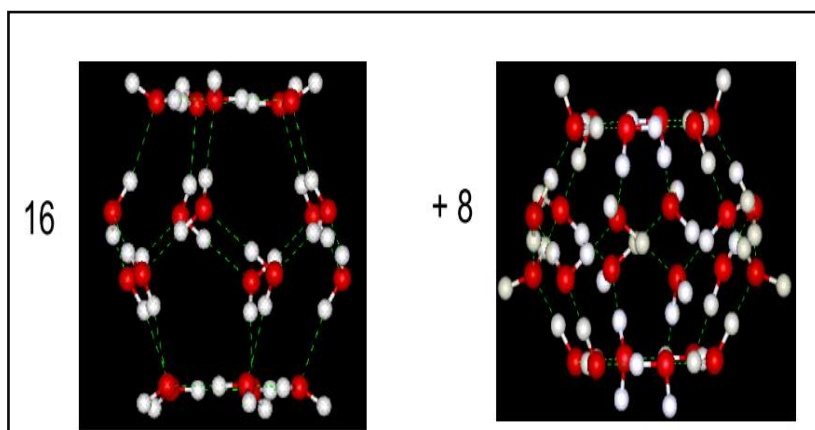
❖ Structure sI

Elle se compose de deux types de cavités : une unité comporte 2 petites cavités et 6 grandes cavités. Les petites cavités, notées 5^{12} , ont 12 faces pentagonales, d'où leur nom dodécaèdre pentagonal. Les grandes cavités sont des tétras décaèdres formés par 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales notées comme $5^{12}6^2$. La maille de type sI est une structure cubique de 12 Å d'arête qui contient 46 molécules d'eau.



❖ Structure sII

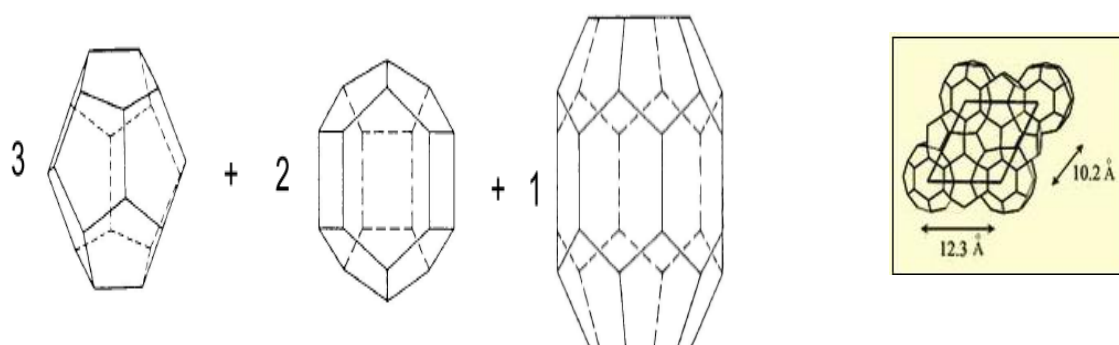
La structure sII se compose de 16 petites cavités 5^{12} et 8 grandes cavités $5^{12}6^4$ (12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales). La maille de type sII est une structure cubique de 17,3 Å d'arête qui contient 136 molécules d'eau.



❖ Structure sH

C'est une structure rare à l'état naturel. Elle comporte trois types de cavités. Trois petites cavités 5^{12} , deux cavités intermédiaires $4^35^66^3$ (trois faces carrées, six faces pentagonales et 3 faces hexagonales) et une grande cavité $5^{12}6^8$ (douze faces pentagonales et huit faces hexagonales).

La maille de type sH est une structure hexagonale de paramètres de maille $a = 12,26$ Å et $c = 10,17$ Å comportant 34 molécules d'eau.



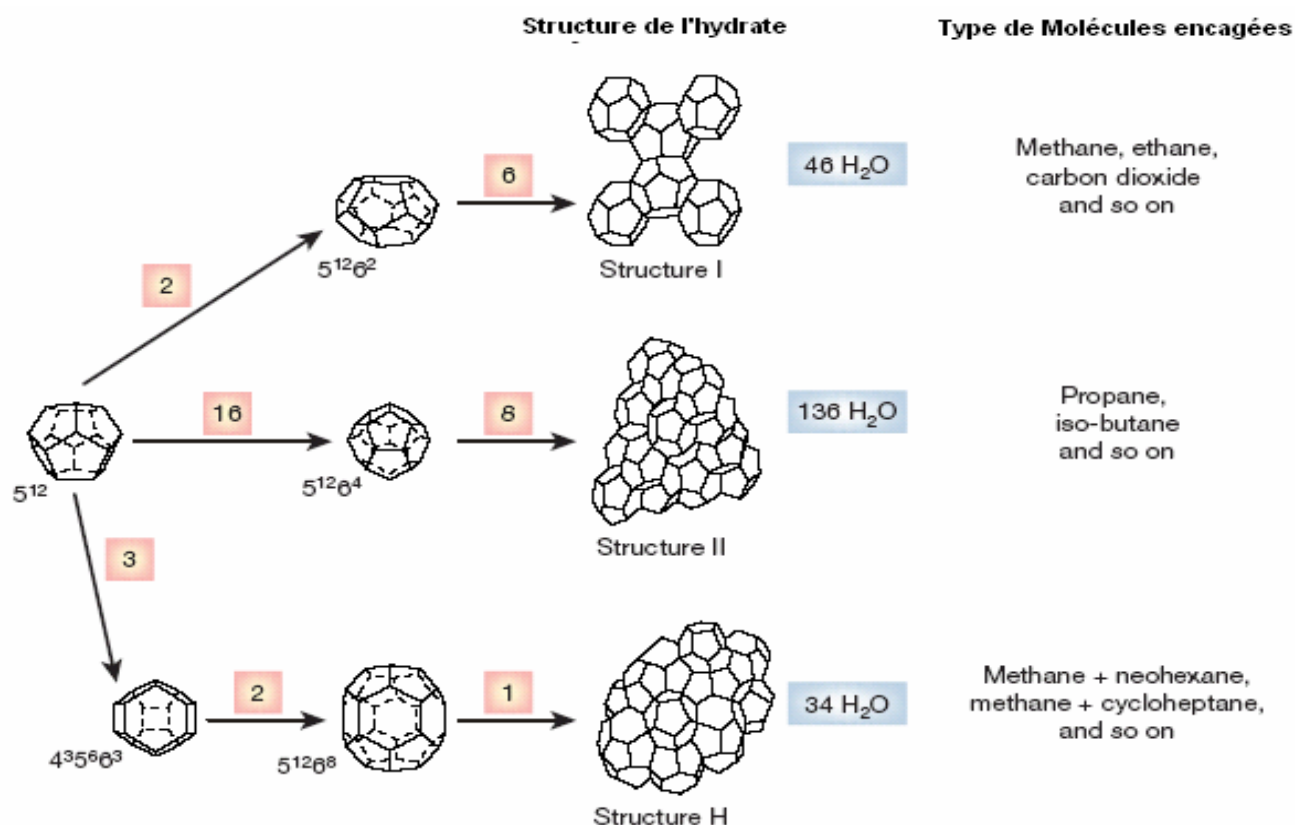


Figure 6: :réseau cristallin des structures I, structure II et structure H des hydrates
Source : Holder et al., 1988.

Le tableau 2-1: résume les données cristallographiques des trois structures.

Structure d'hydrate	SI		SII		SH		
Type de cavité	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Nombre de coordinations totales (Z)	20	24	20	28	20	20	36
Nombre de cavités/unités d'hydrates	2	6	16	8	3	2	2
Nombre de cavités/nombre de molécules d'eau (v_m)	1/23	3/23	2/17	1/17	3/34	2/34	1/34
Nombre de molécules d'eau/unités d'hydrates	46		136		34		
Type du cristal	Cubique		Cubique		Hexagonale		
Taille du réseau ($\text{\AA}$)	12		17,2		a = 12,26 c = 10,17		

Pour qu'une cavité soit stable, il faut que le rapport des diamètres du formateur d'hydrate et de la cavité soit compris entre 0,75 et 1. Quand ce rapport est inférieur à 0,75, le formateur d'hydrate peut rentrer dans la cavité, mais ne peut pas assurer sa stabilité. Lorsque ce rapport dépasse l'unité, le formateur ne pourra pas occuper la cavité.

Dans la figure 2-3, Sloan (1998) a lié les formateurs d'hydrates en fonction de leur taille aux structures d'hydrates formées.

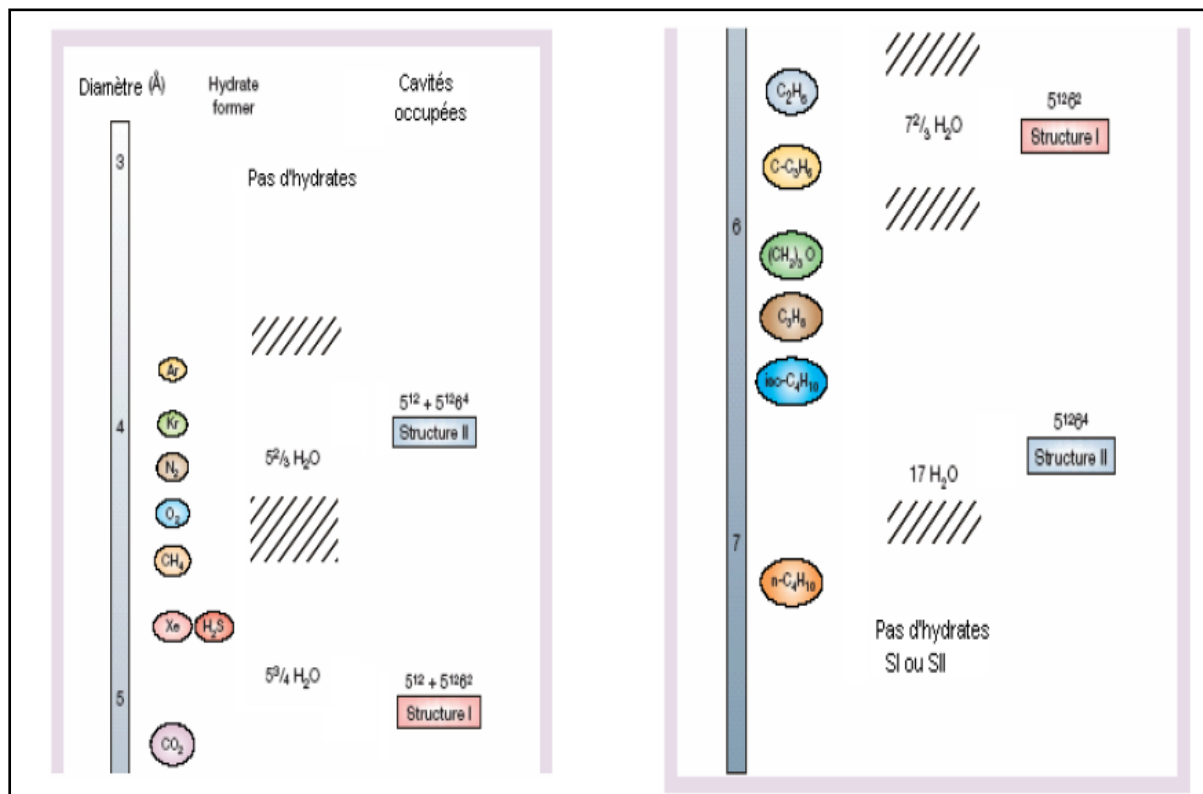


Figure 7 : Comparaison entre la taille des formateurs d'hydrates et les structures d'hydrates formées (Sloan, 1998).

Les formateurs d'hydrates ayant un diamètre compris entre 0,4-0,55 nm engendrent des Structures de type I.

Les structures de type II sont formées par des formateurs d'hydrates de tailles moyennes, de diamètres compris entre 0,6-0,7 nm ou par des formateurs d'hydrates de petite taille, de diamètres inférieurs à 0,4 nm. Enfin, les mélanges gazeux constitués de petites molécules (inférieures à 0,55 nm) et de grandes molécules (0,8-0,9 nm) engendrent des structures de type H.

II)-3-Systèmes eau-hydrocarbures

II)-3-1-les eaux de gisement

Les eaux de gisement viennent au cours de l'exploitation d'un gisement, la mise en mouvement de l'aquifère (poussée des eaux). La présence d'eau est à l'origine de la formation d'hydrates.

II)-3-2 Solubilité d'eau dans les phases hydrocarbures

La prédiction des problèmes liés à la présence d'eau dans les hydrocarbures nécessite au préalable une évaluation de la solubilité de l'eau dans les phases hydrocarbures.

a) Solubilité de l'eau dans la phase hydrocarbure liquide

L'effet de la pression sur la solubilité dans la région liquide-liquide est pratiquement nul tandis que l'effet de la température est plus marqué. L'eau est plus soluble dans les hydrocarbures liquides légers que les hydrocarbures lourds. Cette solubilité est plus élevée dans les alcènes et cela est dû à la présence de la double liaison.

b) Solubilité des hydrocarbures dans l'eau

La molécule étant polaire, la solubilité d'un liquide dans l'eau dépend de la polarité des molécules du liquide considéré. Par exemple, les molécules qui ont des groupes OH (exemple : l'alcool, les sucres), SH, NH₂, très polaires sont très solubles dans l'eau alors que d'autres liquides : les hydrocarbures, les huiles et les graisses non polaires, sont très peu solubles.

Il peut y avoir miscibilité partielle, par exemple, deux substances ne sont pas miscibles qu'au dessus d'une température critique (température supérieure à 63.5°C pour le mélange eau-phénol).

La solubilité dans l'eau dépend de la nature du corps ou tout au moins de ses groupements constitutifs.

L'estimation de la solubilité des gaz dans l'eau est donnée par l'expression suivante :

$$x_{i,w} = \frac{f_i^g(P, T, y)}{H_{i,w}(P, T)}$$

Ou :

$X_{i,w}$: fraction molaire du composant i dissous dans le solvant w.

f_i^g : Fugacité du constituant i dans la phase gazeuse.

$H_{i,w}$: constante d'Henry du constituant i dans le solvant w

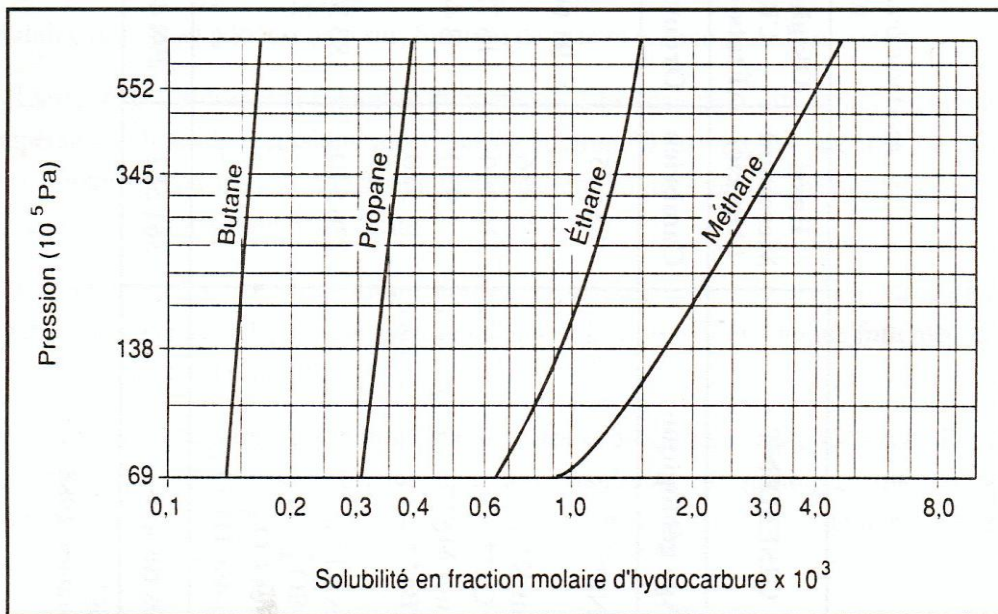
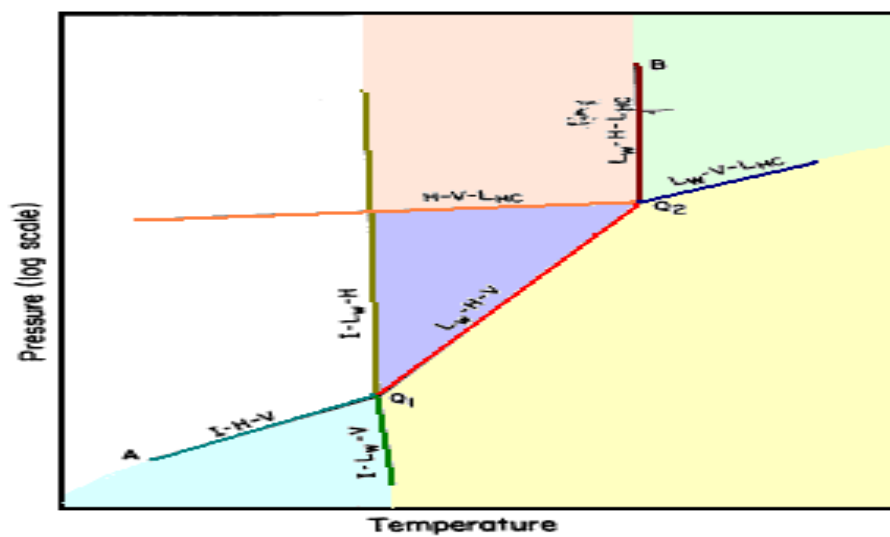


Figure 8 Solubilité des hydrocarbures dans l'eau à 377.6 K

Source : Brooks et al. 1951.

II)-4- le diagramme de phase



On remarque que les hydrates se forment à gauche des lignes à trois phases (I-H-V), (L_w -H-V) et (L_w -H- L_{hc}). On remarque la présence du point quadruple Q_1 , quatre phase coexistent en équilibre.

Et un autre point Q_2 , qui représente l'intersection des lignes à trois phases (L_w -H-V) et (L_w -H- L_{hc}). Ce point est également l'origine de deux autre lignes à trois phases (L_w -H- L_{hc}) et (H-V- L_{hc}).

La température du point Q_2 est considérée comme étant la température maximale de formation des hydrates.

II)-5-Mise au point sur les hydrates de gaz

Suite à l'étude de Hammerschmidt en 1934, beaucoup de travaux ont été réalisés pour déterminer les conditions thermodynamiques de formation et de dissociation des hydrates.

Le premier objectif des opérations a été, tout d'abord, de déterminer les conditions d'équilibre (très variables en fonction de la composition des gaz), puis de mettre au point des additifs antigels.

Scauzillo en 1956 a étudié l'efficacité des hydrocarbures liquides et des glycols comme agents inhibiteurs de la formation des hydrates. Il a réalisé ses travaux dans une cellule pression, Volume, Température (PVT). Ses principales conclusions sont les suivantes :

- La température de formation abaissée par la présence de la phase organique.
- La quantité d'hydrates formée est plus importante en présence d'une phase organique.

Saifeev et Iobkov en 1965 ont étudié l'effet des tensio-actifs sur la formation des hydrates. Pour ce faire, ils ont entrepris la construction de deux appareillages expérimentaux : une cellule PVT en laboratoire et le second est un banc de chantier.

Les résultats obtenus avec la cellule PVT ont montré que :

- Les tensio-actifs hydrosolubles ralentissent le processus de formation
- Avec ces tensio-actifs, les hydrates formés sont moins denses, facilement éliminés

Sugier propose, en 1987, une nouvelle méthode permettant d'éviter les problèmes liés aux hydrates dans les écoulements polyphasiques en conduite. Il propose d'injecter des additifs inhibant l'agglomération des cristaux d'hydrates. Par conséquent, il devient possible de transporter des hydrates dans une phase hydrocarbure liquide.

Le tableau récapitule l'effet de différents paramètres sur la formation et le bouchage des hydrates en conduite.

Tableau 5 : Effets de différents paramètres sur la formation des hydrates

Paramètre étudié	Effet	
Présence d'une phase organique	Température de formation	↓
	Température de dissociation	↓
	Quantité d'hydrates formés	↑
	Effets inhibiteur	↓
Additifs tension actifs	Cinétique de formation	↓
	Agrégation des particules	↓
Teneur en eau	Température de formation	↔
Vitesse de l'écoulement	Bouchage	↓
	Température de formation	↔

III-Conditions de formation des hydrates

La présente allure générale du diagramme de phases lorsqu'un hydrate se forme à partir d'un hydrocarbure pur.

La courbe représente la courbe de tension de vapeur de l'hydrocarbure. La courbe 2-2'-2'' limite le domaine de formation des hydrates. Le changement de pente PQB correspond au changement de phase eau-glace.

Au point PQB (point quadruple bas) coexistent les phases :

1. hydrocarbure gazeux ;
2. eau liquide ;
3. glace et hydrate.

Le changement de pente en PQH correspond au changement de phase de l'hydrocarbure, en ce point (point quadruple haut) coexistent les phases :

1. Hydrocarbure liquide ;
2. hydrocarbure gazeux ;
3. eau liquide et hydrate.

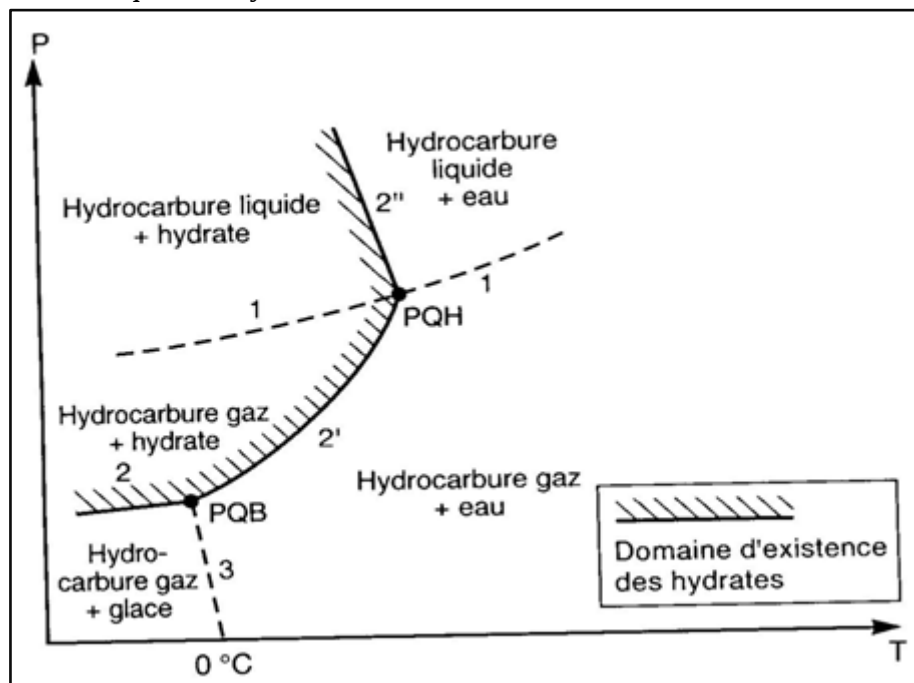


Figure 9 Diagramme de phases

III-1- Méthodes de prédiction des conditions de formation des hydrates

Il y a plusieurs méthodes ont été présentées pour prédire les conditions de formations des hydrates. Elles sont classées en quatre principales catégories :

➤ **Graphique**

Permet d'estimer la formation des hydrates à une pression donnée, en considérant comme paramètre la densité du gaz.

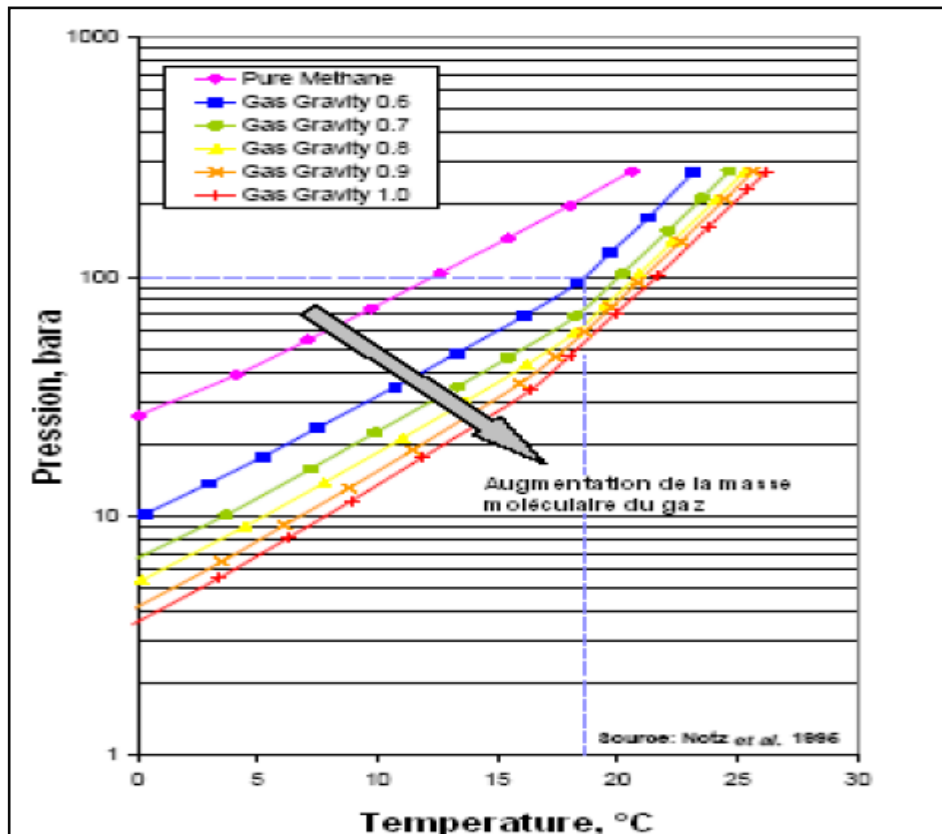


Figure 10: estimation des hydrates à une pression donnée

➤ **Méthode basée sur la constante d'équilibre solide-gaz (K_{vs})**

Basée sur la prédiction de formation des hydrates en utilisant les coefficients d'équilibre solide-vapeur définies par :

où :

$$K_{vs} = \frac{y_i}{x_s}$$

y_i : Fraction molaire du constituant i en phase vapeur (rapportée aux moles de constituants autre que l'eau).

x_i : Fraction molaire du même constituant i en phase solide (rapportée aux moles de constituants autre que l'eau).

Les courbes donnant les valeurs du coefficient d'équilibre K_i en fonction de la température ont été établies pour le propane, l'isobutane et le butane comme il est indiqué dans la figure suivante :

L'estimation de la température ou de la pression de formation des hydrates n'a lieu qu'on satisfaisant à la condition suivante :

Méthode utilisable dans les points quadruples Q1 et Q2

$$\sum \frac{y_i}{K_{vsi}} = 1.0$$

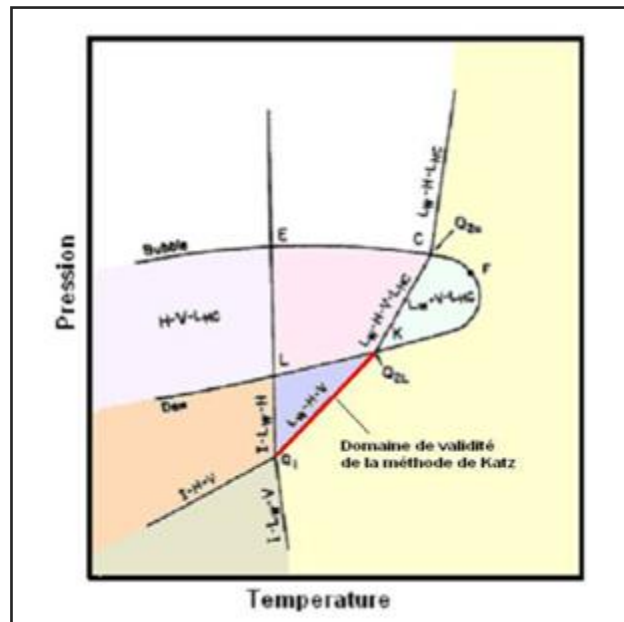


Figure 11 : domaine de validité de la méthode de Katz

➤ Corrélations Empiriques

la première équation empirique est

$$\ln P = 2.3026 \beta + 0.1144 (T + kT^2)$$

- T est donnée en $^{\circ}\text{C}$ et la pression en atm ;
- β et k sont données comme suite :

$$\beta = 2.681 - 3.811G + 1.679G^2$$

$$k = -0.006 + 0.011G + 0.011G^2$$

- 2- La corrélation de **BUKACEK** nécessite la pression de vapeur saturante de l'eau, la température et la pression du système, est la plus utilisée dans l'industrie gazière :

$$W_s = 47484 \left(\frac{P_w^{sat}}{P} \right) + B$$

$$\log(B) = -\frac{3083.87}{491.6 + t} + 6.69449$$

Où:

- **Ws** = teneur en eau du gaz, lb H₂O / MMSC
- **t** = température, °F
- **P** = pression, psia

➤ **Thermodynamique statistique**

Cette méthode est basée sur le modèle statistique d'adsorption développé par **VAN DER WAALS** et **PLATTEEUW** en 1959, elle est basée sur le calcul la probabilité d'occupation d'une cavité par une molécule de gaz. L'interaction entre les molécules de gaz et les molécules d'eau sont supposées ne faire intervenir que des forces de **VAN DER WAALS**.

L'égalité des potentiels chimique entre l'eau dans la phase hydrate et l'eau dans la phase liquide (eau liquide) ou solide (glace) :

$$\mu^H = \mu^\alpha$$

μ^H est le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate ;

$$\mu^H = \mu^\beta + RT \sum_i n_i \ln \left(1 - \sum_j Y_{ji} \right)$$

- a) μ^H est le potentiel chimique de l'eau formant hypothétique phase hydrate sans gaz ;
- b) n_i est le nombre da cavité de type i par molécule d'eau ; pour chaque type de structure, il n'existe que deux sortes de cavités;

$$1- \text{ structure I, } v_1 = \frac{1}{23} \text{ et } v_2 = \frac{3}{23}$$

$$2- \text{ structure II, } v_1 = \frac{2}{17} \text{ et } v_2 = \frac{1}{17}$$

- c) Y_{ji} exprime la probité pour qu'une cavité de type i soit occupé par une molécule de type j

- 2- μ^α est le potentiel chimique de l'eau dans la phase α (solide, liquide et vapeur).

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\circ} + RT \ln \left(\frac{f_{H_2O}^{\alpha}}{f_{H_2O}^{\circ}} \right)$$

- μ° est le potentiel chimique de l'eau pure à la pression P et à la température T ;
- $f_{H_2O}^{\alpha}$ est la fugacité de l'eau dans la phase α ;
- $f_{H_2O}^{\circ}$ est la fugacité de l'eau sous la forme de glace ou liquide à la pression P et à la température T.

III-1-2-Prévention des hydrates

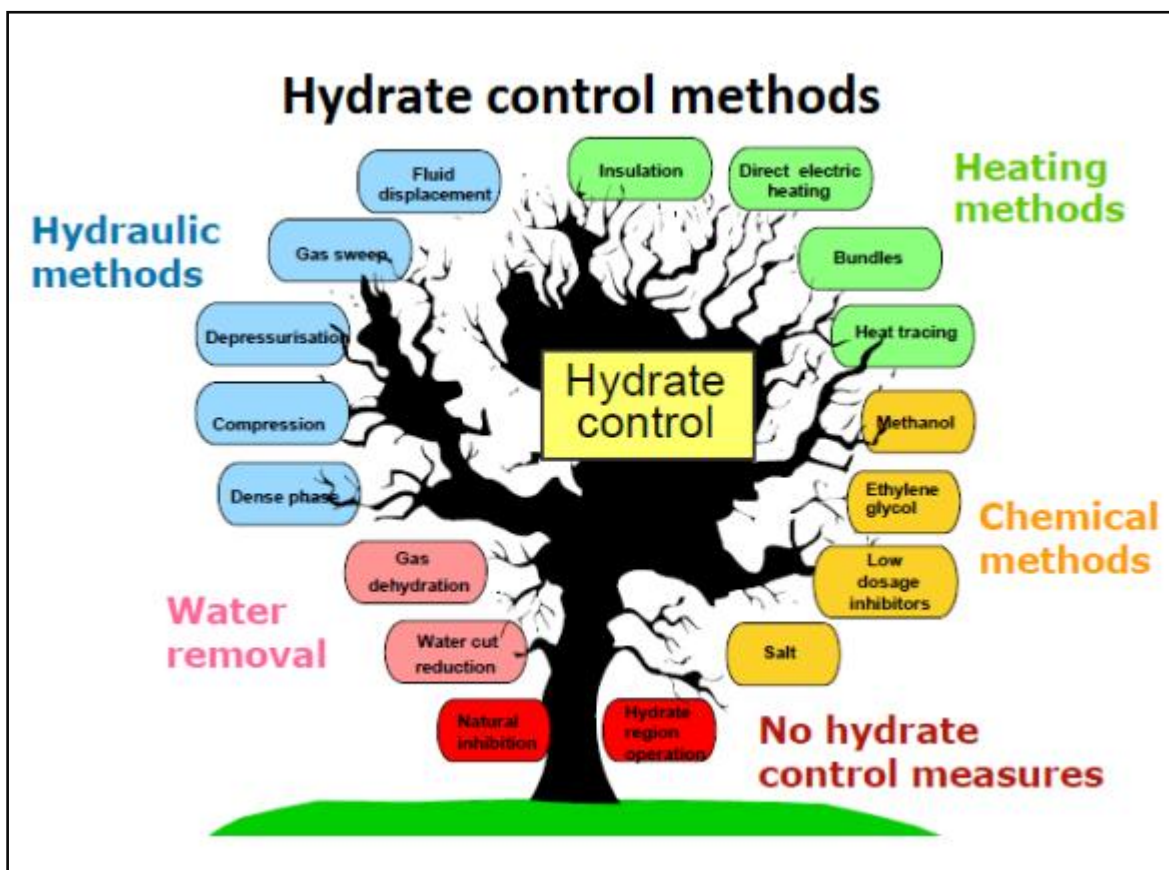


Figure 12 : méthode de prévention d'hydrates (statoil, 2009)

La formation des hydrates peut être évitée en se plaçant en dehors de conditions thermodynamiques de formation. Ceci peut être réalisé en augmentant la température à une pression donnée ou en baissant la pression à une température donnée. Si c'est impossible, il

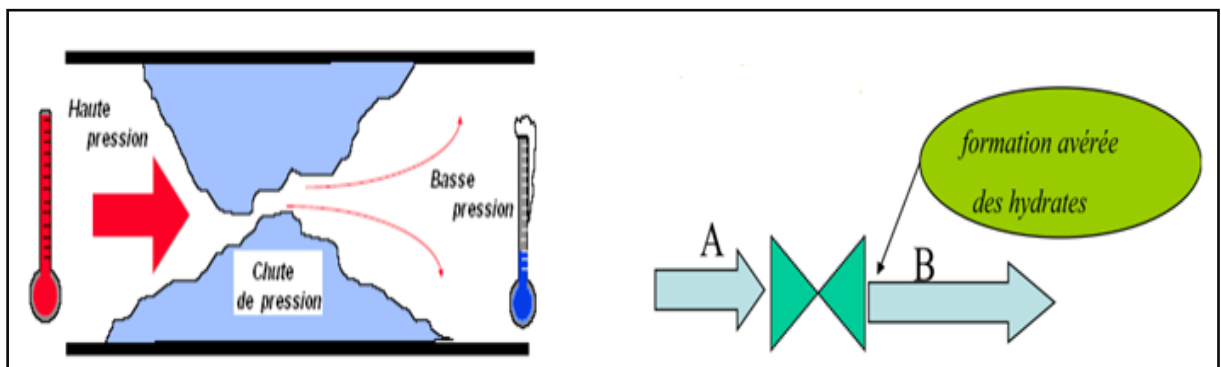
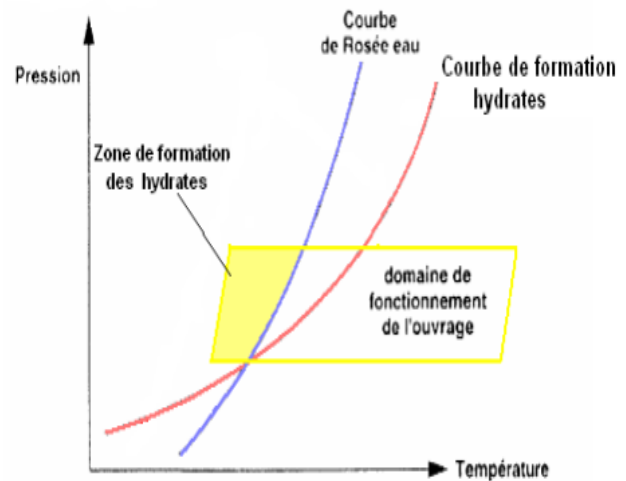
est nécessaire pour éviter la formation des hydrates soit de réduire la teneur en eau du gaz par une opération de séchage soit d'utiliser des inhibiteurs.

Trois solutions peuvent être utilisées pour se prémunir des risques de formation d'hydrates :

- Déplacement de la courbe de rosée eau
- Déplacement de la courbe de formation des hydrates
- déplacement du domaine de fonctionnement

III-1-2-A-Déplacement du domaine de fonctionnement

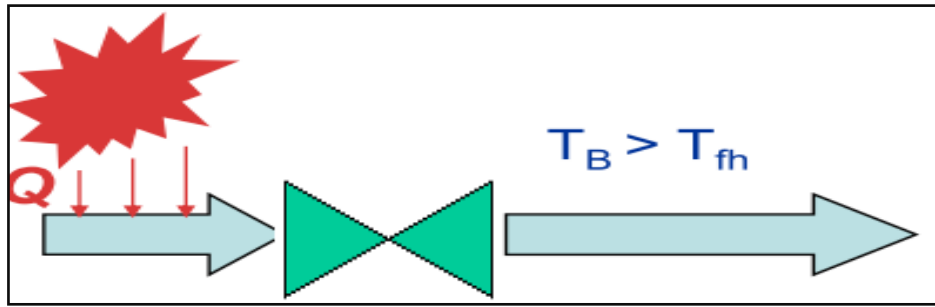
Le refroidissement d'un gaz provoqué par la détente de ce fluide à travers une obstruction peut engendrer une formation des hydrates à l'aval de cette obstruction.



La solution préconisée pour éviter la formation des hydrates à cet endroit localisé peuvent être :

- Le réchauffage du gaz à l'amont de cette vanne

Dans certains cas, il est nécessaire de procéder au chauffage du gaz à l'amont de la Vanne de détente de manière à ce que la température à l'aval de la vanne soit plus élevée que celle de formation des hydrates.



III-1-2-B- Déplacement de la courbe de rosée eau

La déshydratation du gaz permet de déplacer la courbe de rosée (A-B)

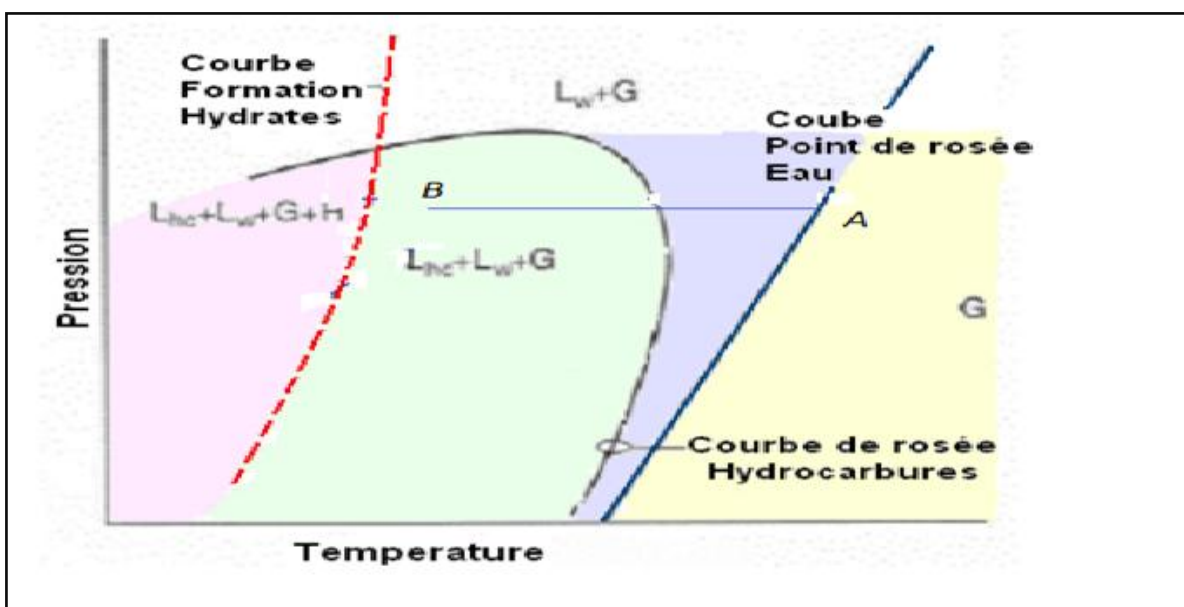


Figure 13: déplacement de la courbe de rosée eau

La déshydratation du gaz est réalisée par différents types de procédés :

A)- Adsorption ;

B)- Absorption ;

A- Déshydratation par absorption

L'utilisation de solvants physiques (sans réactions chimiques) est une technique largement utilisée dans l'industrie pour déshydrater le gaz. De nombreux solvants peuvent être utilisés pour cet objectif, néanmoins, les glycols ont donné le plus de satisfaction.

B- Déshydratation par adsorption

Adsorption est une technique très utilisée dans les procédés Cryogéniques pour déshydrater le gaz à des teneurs très faibles. De nombreux adsorbants peuvent être utilisés

pour la déshydratation. Néanmoins, pour déshydrater les gaz aux très faibles teneurs, seuls trois adsorbants sont utilisés :

- Gel de silice
- Alumine activée
- Tamis moléculaire

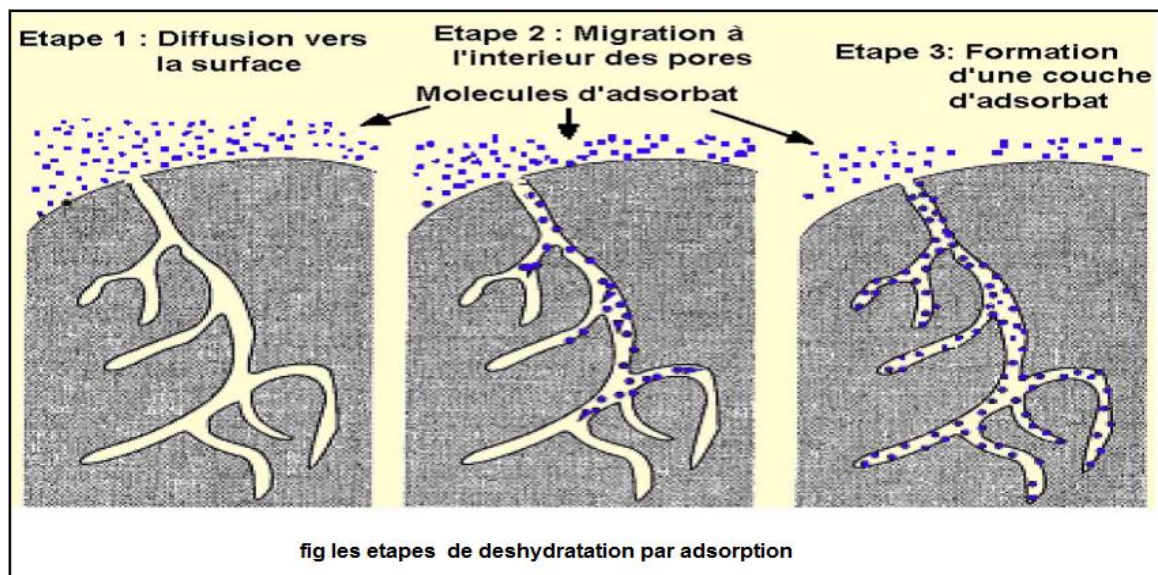


Figure 14: les étapes de déshydrations par adsorption

Gel de silice est constitué essentiellement de silice ($\text{SiO}_2 > 99\%$) avec des traces D'Al $_2$ O $_3$, Cao, Na $_2$ O, Fe $_2$ O $_3$. Alumine activée est constituée de Al $_2$ O $_3$ (94%), H $_2$ O (5.5%) et des traces de Na $_2$ O, Fe $_2$ O $_3$. Les tamis moléculaires sont des aluminosilicates ayant une structure uniforme de tetrahedre d'alumine et de silice.

Caractéristiques recherchées dans un adsorbant :

Surface spécifique

- Distribution des dimensions des pores
- Capacité d'adsorption
- Sélectivité
- Régénération/désorption
- Résistance mécanique

Tableau 07: Propriétés des adsorbants

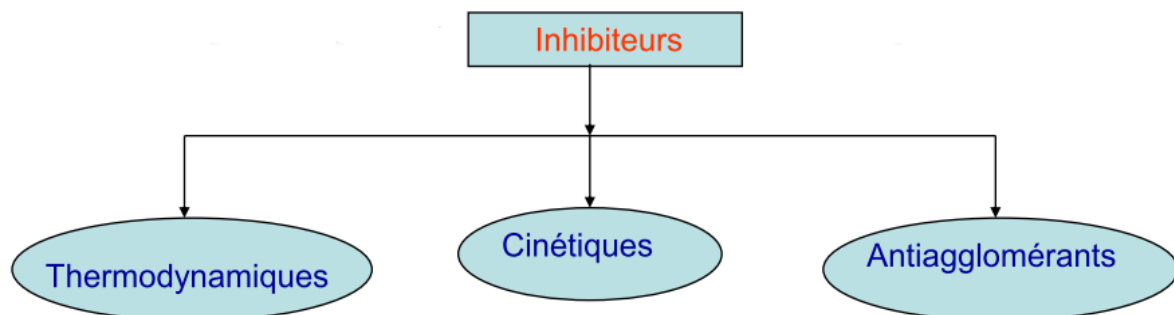
Adsorbant	Gel de silice	Alumine Activée	Tamis moléculaires
Diam.pore (Å)	10 – 90	20 - 60	3,4,5,10
Masse volumique (lb/ft ³)	45	44 – 48	43 – 47
Capacité (%mass)	4 – 20	11 – 15	8 – 16
Point rosée minimal (°F)	-60 à -90	-60 à -90	-100 à -300
Temp de régénération (°F)	300 – 500	350 – 500	425 – 550
Chaleur spécifique (Btu/lb°F)	0.22	0.24	0.23

III -1-2-C -Déplacement de la courbe de formation des hydrates

Les inhibiteurs agissent comme des « antigels » ce sont des solvants miscibles en phase aqueuse qui en modifiant la fugacité de l'eau permettant d'abaisser la température de formation des hydrates.

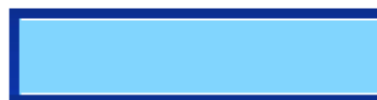
La dispersion des hydrates dans une phase condensat par des anti-agglomérants est une alternative aux inhibiteurs cinétiques ou thermodynamiques pour empêcher la formation de prise d'hydrate dans une canalisation de production de gaz ou de pétrole.

Trois catégories d'inhibiteur sont utilisées pour prévenir la formation des hydrates



A- Inhibiteurs thermodynamiques

Les groupements O-H constituant les structures des alcools se lient avec les molécules d'eau par des liaisons hydrogène et empêchent les molécules d'eau de s'assembler pour former des hydrates.



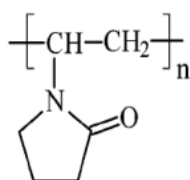
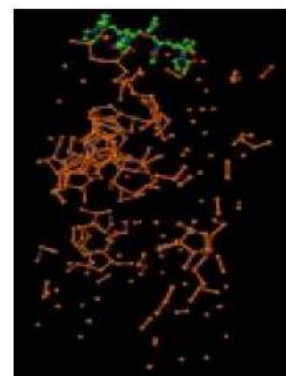
Les inhibiteurs thermodynamiques les plus couramment utilisés dans l'industrie est :

- ❖ Méthanol
- ❖ Glycols
 - Monoéthylène glycol (MEG)
 - Diéthylène glycol (DEG)
 - Triéthylène glycol (TEG)

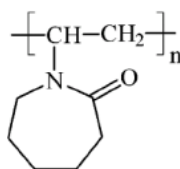
B- Inhibiteurs cinétiques

Le rôle des inhibiteurs cinétiques est de ralentir la cinétique de formation des hydrates. il se fixe sur la surface de l'hydrate et l'empêche de se développer. Ils sont préconisés pour des sous refroidissements inférieurs à 10°C.

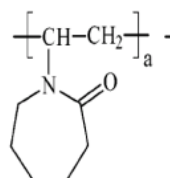
Les inhibiteurs cinétiques utilisés dans l'industrie sont des polymères :



Polyvinylpyrrolidone (PVP)



Polyvinylcaprolactam (PVCap)



VC-

C- Anti-agglomérants



Les anti-agglomérants utilisés actuellement sont des sels l'utilisation anti-agglomérants est préconisée pour des sous refroidissements supérieurs à 10°C.

La première application à l'échelle industrielle a été réalisée en 2002. Vers la fin de 2005, une cinquantaine d'applications faisant intervenir des LDHI ont été recensées dans le monde. Les anti-agglomérants permettent la mise en suspension des cristaux d'hydrate dans le condensat. Cette combinaison laisse des hydrates dispersés en tant que petites particules dans la phase huile et empêche l'accumulation d'hydrate.

Cette méthode, tout en ne stoppent pas la cristallisation, empêche des colmatages d'hydrate dans les canalisation.

CONCLUSION

Le problème posé par la formation d'hydrates dans les conduites et les unités de traitement a pris une importance croissante ces dernières années, notamment avec le développement des techniques de production. La recherche d'une optimisation technico-économique nécessite une amélioration des connaissances dans ce domaine.

IV)-les paramètres d'exploitation

IV)-1 - Données de départ

Les paramètres d'exploitation de la section cryogénique et la composition du gaz sont représentés dans les tableaux '08'et'09' ci-dessus :

Tableau 08: les paramètres d'exploitation dans la section cryogénique

Numéro des Points	23	26	18	41	46	32
Pression (bar)	94	26	94	23,6	22,4	20,3
Temperature (°C)	12	9	12	-8,2	-23,7	-43,2

Tableau 09: composition du gaz

Numéro des points		23	26	18	41	46	32
Désignation		D-203	Fond E-204	Admi kt-201	Tête C-201	Fond D-205	Tete D-204
Phase		L	L	V/L	V	L	V
M.M	Compos-ants	Pourcentage molaire	Pourcentag e molaire	Pourcenta-ge molaire	Pourcenta-ge molaire	Pourcent -age molaire	Pource n-tage molaire
28,013	N ₂	1,40	1,40	3,00	0,99	0,99	3,65
44	CO ₂	1,50	1,50	1,56	1,93	1,93	1,51
16,04	C ₁	47,97	47,97	57,22	42,13	42,63	78,3
30,07	C ₂	22,41	22,41	17,30	45,13	45,13	13,77
44,10	C ₃	15,54	15,54	7,75	09 ,31	9,31	2,44
58,12	Ic ₄	1,73	1,73	0,54	0,01	0,01	0 ,08
58,12	NC ₄	5,42	5,42	1,75	-	-	0,13
72,15	Ic ₅	1,05	1,05	0 ,25	-	-	-
72,15	NC ₅	1,53	1,53	0,33	-	-	-
86,0	C ₆	1,02	1,02	0,15	-	-	-
100,0	C ₇	0,43	0,43	0,04	-	-	-
114	C ₈	-	-	-	-	-	-
128	C ₉	-	-	-	-	-	-
142	C ₁₀	-	-	-	-	-	-
156	C ₁₁	-	-	-	-	-	-
170	C ₁₂	-	-	-	-	-	-
Poids moléculaire (g/mol)		29,57	29,57	22,91	25,65	25,65	19,54
Débit du gaz (m3/h)		77579	77579	270582	100519	30420	220111

IV)-2- Etude des conditions de formation d'hydrates dans le gaz

L'objectif de cette étude est de construire la courbe P-T de formation d'hydrates par la détermination de la température de formation d'hydrates pour différents paliers de pression dans la section cryogénique au cours de l'exploitation.

Cette étude comporte :

- ✓ Etude des conditions de formation d'hydrate dans la section cryogénique (courbe P T)
- ✓ Prévention des hydrates

IV)-2-1- déterminations la température de formation d'hydrates TFH

La méthode de Katz utilise les constantes d'équilibre solide-vapeur définies par :

$$K_{vs} = y_i / x_s$$

y_i : fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur.

x_s : fraction molaire du constituant i dans la phase solide.

La condition suivante doit être satisfaite au point de formation des hydrates :

$$\sum y_i / K_{vsi} = 1.0$$

Les constantes d'équilibre pour le méthane, éthane, propane, iso butane, n-butane, dioxyde de carbone et hydrogène sulfureux sont indiquées sur des graphes, Les constantes d'équilibre pour les autres constituants prennent une valeur infinie.

La méthode consiste à diviser la valeur y de chaque composant par la valeur k lue sur L'ANNEXES (A) et pour une température hypothétique. Si le nombre obtenu est inférieur à 1.0, une température plus faible doit être prise pour hypothèse.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux (10....20)

1- POIT 23 (D-203)

Tableau 10 : température de formation d'hydrate pour point 23

Composants	Composition molaire y_i	k_{i18}	$X_i=Y_i/K_i$	$k_{i17,5}$	$X_i=Y_i/K_i$	k_{i17}	$X_i=Y_i/K_i$
N ₂	1,40						
CO ₂	1,50			inf			
C ₁	47,97	1,15	0,416	1,1	0,435	1	0,479
C ₂	22,41	1,15	0,194	1,1	0,203	1	0,224
C ₃	15,54	0,65	0,238	0,6	0,258	0,5	0,31
iC ₄	1,73	0,22	0,078	0,21	0,08	0,2	0,08
nC ₄	5,42						
iC ₅	1,05						
nC ₅	1,53						
C ₆	1,02						
C ₇	0,43						

Total			0,92		0,97		1,09
--------------	--	--	------	--	------	--	------

La Température de formation des hydrates et donc :

- TFH = 17 °C
- TFH = 62,6 °F

2- POIT 26 (E-204)

Tableau 11 : température de formation d'hydrate pour point 26

Composants	Composition molaire y_i	$k_{i14,5}$	$X_i=Y_i/K_i$	k_{i15}	$X_i=Y_i/K_i$	k_{i16}	$X_i=Y_i/K_i$
N ₂	1,40						
CO ₂	1,50			inf			
C ₁	47,97	1,2	0,399	1,3	0,383	1,35	0,354
C ₂	22,41	1,2	0,184	1,3	0,179	1,35	0,165
C ₃	15,54	0,3	0,516	0,36	0,5	0,4	0,387
iC ₄	1,73	0,1	0,173	0,12	0,144	0,18	0,09
nC ₄	5,42						
iC ₅	1,05						
nC ₅	1,53						
C ₆	1,02						
C ₇	0,43						
Total			1,27		1,11		1,002

La Température de formation des hydrates et donc :

- TFH = 16 °C
- TFH = 60,8 °F

3- POIT 18 admissions Expander (K-201)

Tableau 12: température de formation d'hydrate pour point 18

Composants	Composition molaire y_i	k_{i16}	$X_i=Y_i/K_i$	k_{i17}	$X_i=Y_i/K_i$	$k_{i16,5}$	$X_i=Y_i/K_i$
N ₂	3,00						
CO ₂	1,56						
C ₁	57,22	0,85	0,672	1	0,572	0,9	0,63
C ₂	17,30	0,85	0,203	1	0,173	0,9	0,192
C ₃	7,75	0,28	0,275	0,5	0,154	0,33	0,233
iC ₄	0,54	0,11	0,045	0,2	0,027	1,3	0,04
nC ₄	1,75						
iC ₅	0,25						
nC ₅	0,33						
C ₆	0,15						
C ₇	0,04						
Total			1,195		0,92		1,09

La Température de formation des hydrates et donc :

- TFH = 16,5 °C
- TFH = 61,7 °F

4- POIT 41 tête dethaniseur (C-201)

Tableau 13 : température de formation d'hydrate pour point 41

Composants	Composition molaire y_i	k_{i15}	$X_i=Y_i/K_i$	$k_{i14,5}$	$X_i=Y_i/K_i$	k_{i14}	$X_i=Y_i/K_i$
N ₂	0,99						
CO ₂	1,93						
C ₁	42,13	1,35	0,31	1,3	0,324	1,25	0,337
C ₂	45,13	1,35	0,334	1,3	0,346	1,25	0,361
C ₃	09,31	0,45	0,2	0,31	0,3	0,3	0,31
iC ₄	0,01	0,15	0,0006	0,12	0,0008	0,11	0,0009
nC ₄							
iC ₅							
nC ₅							
C ₆							
C ₇							
Total			0,844		0,97		1,008

La Température de formation des hydrates et donc :

- TFH = 14 °C
- TFH = 57,2 0F

5- POIT 46 fonds de D-205

Tableau 14 : température de formation d'hydrate pour point 46

Composants	Composition molaire y_i	k_{i13}	$X_i=Y_i/K_i$	k_{i14}	$X_i=Y_i/K_i$	$k_{i13,5}$	$X_i=Y_i/K_i$
N ₂	0,99						
CO ₂	1,93			inf			
C ₁	42,63	1,1	0,38	1,3	0,327	1,2	0,355
C ₂	45,13	1,1	0,409	1,3	0,346	1,2	0,375
C ₃	9,31	0,25	0,372	0,4	0,232	0,3	0,31
iC ₄	0,01	0,09	0,001	0,12	0,0008	0,1	0,001
nC ₄							
iC ₅							
nC ₅							
C ₆							
C ₇							
Total			1,162		0,9058		1,04

La Température de formation des hydrates et donc :

- TFH = 13,5 °C
- TFH = 56,3 °F

6- POIT 32 (E-208)

Tableau 15 : température de formation d'hydrate pour point 32

Composants	Composition molaire y_i	k_i 14	$X_i=Y_i/K_i$	k_i 13,5	$X_i=Y_i/K_i$	k_{i13}	$X_i=Y_i/K_i$
N ₂	3,65						
CO ₂	1,51						
C ₁	78,3	1,25	0,626	1,2	0,652	1,05	0,745
C ₂	13,77	1,25	0,109	1,2	0,114	1,05	0,13
C ₃	2,44	0,31	0,077	0,24	0,1	0,2	0,12
iC ₄	0,08	0,12	0,006	0,095	0,008	0,09	0,008
nC ₄	0,13						
iC ₅	0,01						
nC ₅	0,01						
C ₆							
C ₇							
Total			0,818		0,874		1,003

La Température de formation des hydrates et donc :

$$TFH = 13 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$TFH = 55,4 \text{ }^{\circ}\text{F}$$

On remarque d'après les tableaux précédents que les températures de formation d'hydrates sont largement supérieures aux températures en fonctionnement de la section cryogénique, donc les hydrates formerait aisément.

Le tableau 16 suivant résume les résultats de la température de formation d'hydrate dans la section cryogénique pour différents palier de pression et représenté dans la figure 15

Tableau 16 : température de formation d'hydrate dans la section cryogénique pour différents palier de pression

Pression (psia)	294,41	324,86	342,27	377,078	1363,28	1363,28
température (f°)	55,4	56,3	57,2	60,8	61,7	62,6

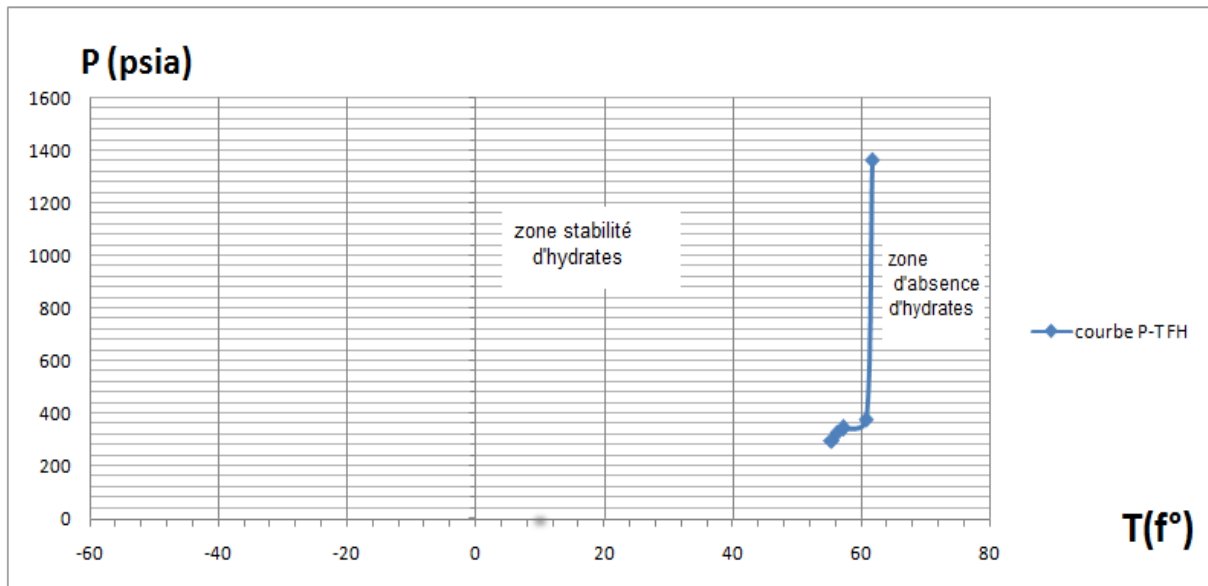


Figure 15 : courbe P-T de formation d'hydrates dans la section cryogénique

IV)-2-2- Etude de l'influence de l'inhibiteur méthanol sur la température de formation d'hydrate et sur la zone de stabilité d'hydrate formés

L'objectif est de construire les courbes P-T de formation d'hydrates de gaz étudié en présence de l'inhibiteur méthanol dans la section cryogénique par l'étude de l'influence de ce inhibiteur sur la réduction de la température de formation d'hydrates et la zone de stabilité d'hydrates formé.

IV)-2-2- 1- détermination de la concentration minimale de MEOH hydrate

Suivant la formule de HAMMERSCHMIDT

$$C_m = \frac{M^* \Delta T}{M^* \Delta T + K} * 100$$

Où **C_m** : concentration minimal de MEOH

ΔT : différence entre la température de service et la température de formation d'hydrates.

M : masse molaire du MEOH

K : constante empirique évaluée à 2335 (DOW CHEMICALS)

1- POIT 23 (D-203)

On a T service = 12 °C = 39.3 °F

TFH = 17 °C = 56.5 °F

ΔT = 56.3 - 39.3 = 27.2 °F

ΔT = 27.2 °F

Donc la concentration minimale de MEOH hydraté :

$$\frac{32*27,2}{32*27,2 + 2335} * 100 = 27.15 \%$$

Cette valeur est acceptable parce qu'elle est située en dehors de la zone de cristallisation de MEOH.

2- POIT 26 (E-204)

On à T service = 9 °C = 48,2 °F

TFH = 16 °C = 60,8 °F

Δ T = 60,8 - 48,2 = 12,6 °F

Δ T = 60,3 °F

Donc la concentration minimale de MEOH hydraté :

$$C_m = \frac{32*12,6}{32*12,6 + 2335} * 100 = 24,72\%$$

Cette valeur est acceptable parce qu'elle est située en dehors de la zone de cristallisation de MEOH.

3- POIT 18 admissions Expander (K-201)

On à T service = 12 °C = 53,6 °F

TFH = 16,5 °C = 61,7 °F

Δ T = 61,7 - 53,6 = 8,1 °F

Δ T = 8,1 °F

$$C_m = \frac{32*12,6}{32*12,6 + 2335} * 100 = 24,72\%$$

Donc la concentration minimale de MEOH hydraté :

$$C_m = \frac{32*8,1}{32*8,1 + 2335} * 100 = 10 \%$$

Cette valeur est acceptable parce qu'elle est située en dehors de la zone de cristallisation de MEOH.

4- POIT 41 tête dethaniseur (C-201)

On à T service= $-8,2^{\circ}\text{C} = 17,24^{\circ}\text{F}$

$$\text{TFH} = 14^{\circ}\text{C} = 57^{\circ}\text{F}$$

$$\Delta T = 57 - 17,24 = 39,76^{\circ}\text{F}$$

$$\Delta T = 39,76^{\circ}\text{F}$$

Donc la concentration minimale de MEOH hydraté :

$$C_m = \frac{32 \cdot 39,76}{32 \cdot 39,76 + 2335} \cdot 100 = 35,27 \%$$

Cette valeur est acceptable parce qu'elle est située en dehors de la zone de cristallisation de MEOH.

5- POIT 46 fonds de D-205

On à T service= $-23,7^{\circ}\text{C} = -10,66^{\circ}\text{F}$

$$\text{TFH} = 13,5^{\circ}\text{C} = 56,3^{\circ}\text{F}$$

$$\Delta T = 56,3 + 10,66 = 66,99^{\circ}\text{F}$$

$$\Delta T = 66,99^{\circ}\text{F}$$

Donc la concentration minimale de MEOH hydraté :

$$C_m = \frac{32 \cdot 66,99}{32 \cdot 66,99 + 2335} \cdot 100 = 47,85 \%$$

Cette valeur est acceptable parce qu'elle est située en dehors de la zone de cristallisation de MEOH.

6- POIT 32 (E-208)

On à T service= $-43,2^{\circ}\text{C} = -45,7^{\circ}\text{F}$

$$\text{TFH} = 13^{\circ}\text{C} = 55,4^{\circ}\text{F}$$

$$\Delta T = 55,4 + 45,7 = 101,1^{\circ}\text{F}$$

$$\Delta T = 101,1^{\circ}\text{F}$$

Donc la concentration minimale de MEOH hydraté :

$$C_m = \frac{32 \cdot 101,1}{32 \cdot 101,1 + 2335} \cdot 100 = 58,03 \%$$

Cette valeur est acceptable parce qu'elle est située en dehors de la zone de cristallisation de MEOH.

IV)-2- 2-2 Diminution de la température de formation des hydrates

L'équation de Nielsen – Bucklin , représente correctement la diminution de la température de formation des hydrates :

Ou : $\Delta T = ^\circ F$

$$\Delta T = -129.6 \ln (1-x_{MEOH})$$

X_{MEOH} = fraction molaire de méthanol dans la solution aqueuse.

Une meilleure estimation compagnon et beaucoup plus importante pour tout les points, Nous utiliserons $C_m=58\%$ (concentration plus élevé) en poids pour le reste de ce calcul.

Donc la diminution de la température de formation des hydrates :

$$\Delta T = -129.6 \ln (1-0,580)= 48,82 F^\circ$$

Le Tableau 17 suivant résume la diminution de la température de formation d'hydrate dans les différents points (section cryogénique) pour différents palier de pression et représenté dans la figure 16.

Tableau 17 : diminution de la température de formation d'hydrate en présence d'inhibiteur MEOH 58,03% dans la section cryogénique pour différents palier de pression (psia)

Pression (psia)	294,41	324,86	342,27	377,078	1363,28	1363,28
Température (F°) Avec 58,03% MEOH	6,58	7,48	8,38	11,98	12,88	13,78
Température (F°) Sans MEOH	55,4	56,3	57,2	60,8	61,7	62,6

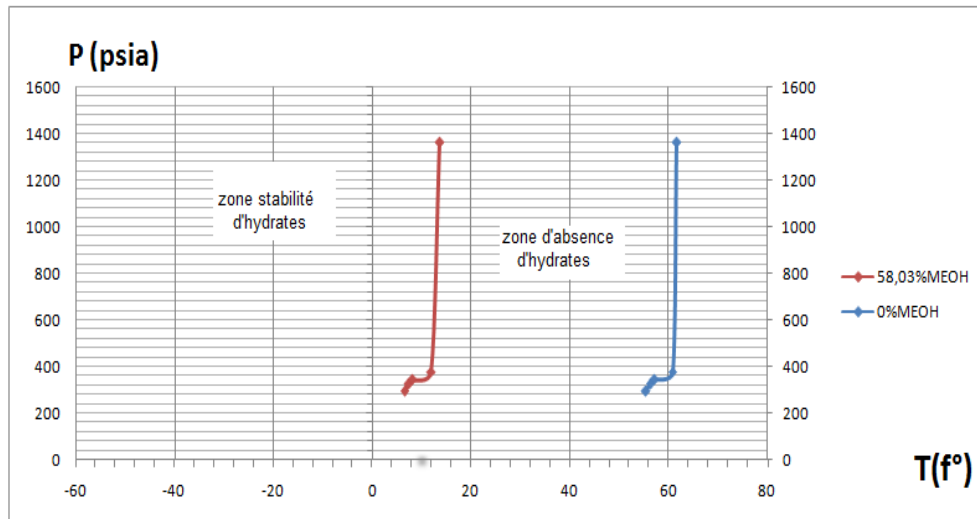


Figure 16 : diminution de la température de formation d'hydrates

Nous remarquons d'après le tableau 17 et la figure 16 que la concentration de l'inhibiteur méthanol dans le gaz, diminue la température de formation d'hydrates ce qui réduit la zone de stabilité d'hydrate.

IV)-2-2- 3- détermination la quantité de MEOH pour inhibiteur la formation d'hydrates

L'objectif de cette partie est de construire la courbe (Q-tppm) d'inhibiteur de formation d'hydrates dans la section cryogénique par la détermination de la quantité de MEOH pour différents teneur en eau au niveau des déshydrater.

La Quantité Globale d'inhibiteur à injecter :

- Quantité d'inhibiteur dans la phase aqueuse.
- Pertes de méthanol dans la phase vapeur.
- Pertes de méthanol dans la phase hydrocarbures liquide.

La teneur en eau au niveau des déshydrateurs est : 3 ppm, 5ppm et 10,8ppm

Remarque : 1ppm = 0,048 lb/mmscf

A- teneur en eau = 0,51lb/mmscf

1- POINT 23 (D-203)

- **Quantité de MeOH dans la solution aqueuse :** $58,03/100 = M_{\text{meoh}} / (M_{\text{Meoh}} + M_{\text{eau}})$

$$(M_{\text{MeOH}})_{11} = \frac{M_{\text{eau}}}{(100 - x_{\text{meoh}})} * x_{\text{meoh}}$$

$$(M_{\text{MeOH}})_1 = 0,51(\text{lb/mm scf}) / (100-58) * 58 = 0,704 \text{ lb/mm scf}$$

- **Quantité de MeOH dans la phase vapeur :** La phase vapeur est négligeable
- **Quantité de MeOH dans la phase hydrocarbures liquide :** En utilisant figure 18, T= 53,6 F° et wt=58% on obtient : mole MeOH/mole HC condensée = 0.5/100.

$$(M_{\text{MeOH}})_2 = [0,51 \text{ lb/MMscf} / 18 (\text{lb/lbmole})] 0.5/100 (\text{lb MeOH/lb HC}) 32 \text{ lb/lbmole}$$

$$= 4,5 * 10^{-3} \text{ lb/MMscf}$$

- **Quantité globale de MeOH à injecter :** $(M_{\text{MeOH}})_t = 0,704 + 0,0045 = 0,71 \text{ lb/MMscf}$

IV)-2- 2-4- détermination de débit d'injection du MEOH

Le débit d'injection de MEOH est :

$$D = (M_{\text{MeOH}}) * Q$$

(M_{MeOH}) : quantité de MEOH

Q : débit du gaz.

Remarque : 1 lb/mm scf = 16.01 kg/mm scm

$$(M_{\text{MeOH}}) = 0,71 * 16,01 = 11,36 \text{ kg/mm scm}$$

$$D = 11,36 \text{ kg/mm scm} * 77579 \text{ sm}^3/\text{h} = 0,88 \text{ kg/h}$$

Donc : **Dinj = 21, 11 kg/J**

$$\text{Dinj} = 26,72 \text{ l/J}$$

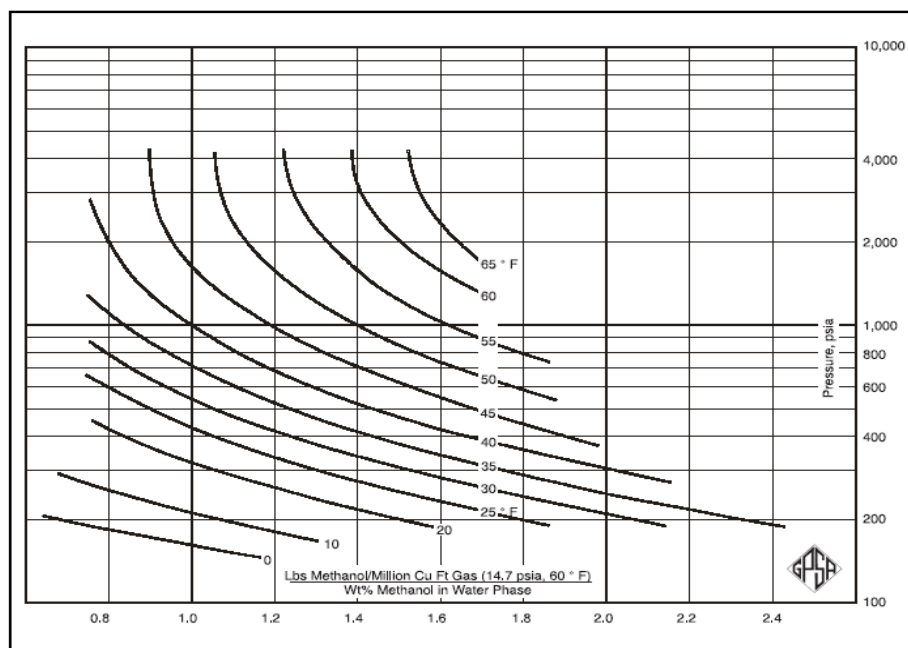


Figure 17 : pertes de méthanol dans la phase vapeur

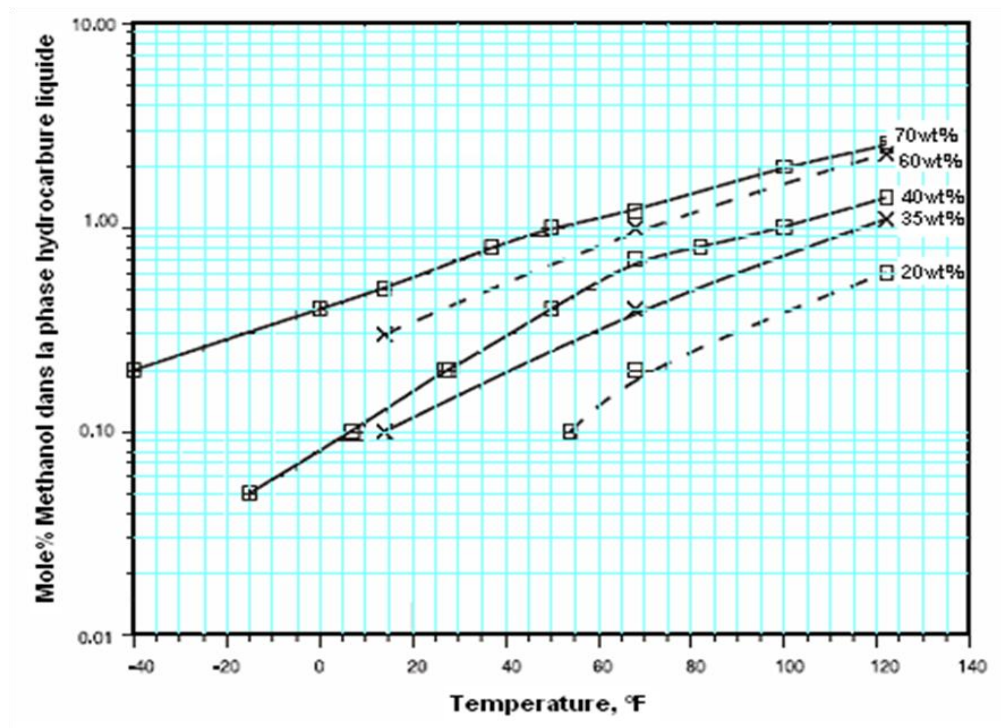


Figure 18: pertes de méthanol dans la phase hydrocarbures liquide

2- POIT 24 (FV-204)

- Quantité de MeOH dans la solution aqueuse : $58,03/100 = M_{\text{meoh}} / (M_{\text{Meoh}} + M_{\text{eau}})$

$$(M_{\text{MeOH}})_1 = \frac{M_{\text{eau}}}{(100 - x_{\text{meoh}})} * x_{\text{meoh}}$$

$$(M_{\text{MeOH}})_1 = 0,51(\text{lb/mm scf}) / (100-58) * 58$$

$$= 0,704 \text{ lb/mm scf}$$

- Quantité de MeOH dans la phase vapeur

La phase vapeur est négligeable

- Quantité de MeOH dans la phase hydrocarbures liquide

En utilisant figure 2, T=

53,6 F° et wt=58% on obtient : mole MeOH/mole HC condensée = 0.5/100

$$(M_{\text{MeOH}})_2 = [0,51 \text{ lb/MMscf} / 18 (\text{lb/lbmole})] 0.5/100 (\text{lb MeOH/lb HC}) 32 \text{ lb/lbmole}$$

$$= 4,5 * 10^{-3} \text{ lb/MMscf}$$

- Quantité globale de MeOH à injecter

$$(M_{\text{MeOH}})_t = 0,704 + 0,0045 = 0,71 \text{ lb/MMscf}$$

IV)-2-2- 5 détermination de débit d'injection du MEOH

Le débit d'injection de MEOH est :

$$D = (M_{\text{MeOH}}) * Q$$

(M_{MeOH}) : quantité de MEOH

Q : débit du gaz.

Remarque : 1 lb/mm scf = 16.01 kg/mm scm

$$(M_{\text{MeOH}}) = 0,71 * 16,01 = 11,36 \text{ kg/mm scm}$$

$$D = 11,36 \text{ kg/mm scm} * 77579 \text{ sm}^3/\text{h} = 0,88 \text{ kg/h}$$

Donc : **Dinj = 21, 11 kg/J**

$$\text{Dinj} = 26,72 \text{ I/J}$$

3- POIT 18 admissions Expander (K-201)

- **Quantité de MeOH dans la solution aqueuse**

$$58,03/100 = M_{\text{meoh}} / (M_{\text{Meoh}} + M_{\text{eau}})$$

$$(M_{\text{MeOH}})_1 = \frac{M_{\text{eau}}}{(100 - x_{\text{meoh}})} * x_{\text{meoh}}$$

$$\begin{aligned} (M_{\text{MeOH}})_1 &= 0,51 (\text{lb/mm scf}) / (100 - 58) * 58 \\ &= \mathbf{0,704 \text{ lb/mm scf}} \end{aligned}$$

- **Quantité de MeOH dans la phase vapeur**

En utilisant figure 1, on obtient:

P=1363,2 psia et T=53,6 F°, 1,4 lbMeOH/MMscf/%MEOH dans la phase vapeur.

$$(M_{\text{MeOH}})_2 = \mathbf{0,02 \text{ lb/MMSCF}}$$

- **Quantité de MeOH dans la phase hydrocarbures liquide :**

$$\begin{aligned} (M_{\text{MeOH}})_2 &= [0,51 \text{ lb/MMscf} / 18 (\text{lb/lbmole})] 0,5/100 (\text{lb MeOH/lb HC}) 32 \text{ lb/lbmole} \\ &= 4,5 * 10^{-3} \text{ lb/MMscf} \end{aligned}$$

- **Quantité globale de MeOH à injecter :**

$$(M_{\text{MeOH}})_t = \mathbf{0,704 + 0,02 + 0,0045 = 0,728 \text{ lb/MMscf}}$$

IV)-2-2- 6 détermination de débit d'injection du MEOH :

Le débit d'injection de MEOH est :

$$D = (M_{\text{MeOH}}) * Q$$

(M_{MeOH}) : quantité de MEOH

Q : débit du gaz.

Remarque : 1 lb/mm scf = 16.01 kg/mm scm

$$V = 0,728 * 16,01 = 11,59 \text{ kg/mm scm}$$

$$D = 11,59 \text{ kg/mm scm} * 270582 \text{ sm}^3/\text{h} = 3,13 \text{ kg/h}$$

Donc: **D = 75, 27 kg/J**

$$D = 95,28 \text{ l/J}$$

4- POIT 41 tête dethaniseur (C-201)

- **Quantité de MeOH dans la solution aqueuse**

$$58,03/100 = M_{\text{meoh}} / (M_{\text{Meoh}} + M_{\text{eau}})$$

$$(M_{\text{MeOH}})_1 = \frac{M_{\text{eau}}}{(100 - x_{\text{meoh}})} * x_{\text{meoh}}$$

$$\begin{aligned} (M_{\text{MeOH}})_1 &= 0,51(\text{lb/mm scf}) / (100-58) * 58 \\ &= \mathbf{0,704 \text{ lb/mm scf}} \end{aligned}$$

- **Quantité de MeOH dans la phase vapeur**

En utilisant figure1, on obtient:

P=342,27 psia et T=17,27 F°, 0,9 lbMeOH/MMscf/%massique de MEOH dans la phase vapeur.

$$(M_{\text{MeOH}})_2 = \mathbf{0,015 \text{ lb/MMSCF}}$$

- **Quantité de MeOH dans la phase hydrocarbures liquide**

La phase hydrocarbure liquide est négligeable

- **Quantité globale de MeOH à injecter**

$$(M_{\text{MeOH}})_t = 0,704 + 0,015 = \mathbf{0,72 \text{ lb/MMscf}}$$

IV)-2-2- 7 détermination de débit d'injection du MEOH

Le débit d'injection de MEOH est :

$$D = (M_{\text{MeOH}}) * Q$$

(M_{MeOH}) : quantité de MEOH

Q : débit du gaz.

Remarque : 1 lb/mm scf = 16.01 kg/mm scm

$$V = 0,72 * 16,01 = 11,52 \text{ kg/mm scm}$$

$$D = 11,52 \text{ kg/mm scm} * 100519 \text{ sm}^3/\text{h} = 1,15 \text{ kg/h}$$

$$\text{Donc: } D = 27,79 \text{ kg/J}$$

$$D = 35,18 \text{ l/J}$$

5-POIT 46 fonds de D-205

- **Quantité de MeOH dans la solution aqueuse**

$$58,03/100 = M_{\text{meoh}} / (M_{\text{Meoh}} + M_{\text{eau}})$$

$$(M_{\text{MeOH}})_1 = \frac{M_{\text{eau}}}{(100 - x_{\text{meoh}})} * x_{\text{meoh}}$$

$$\begin{aligned} (M_{\text{MeOH}})_1 &= 0,51(\text{lb/mm scf}) / (100-58) * 58 \\ &= 0,704 \text{ lb/mm scf} \end{aligned}$$

- **Quantité de MeOH dans la phase vapeur**

La phase vapeur est négligeable

- **Quantité de MeOH dans la phase hydrocarbures liquide**

En utilisant figure 2, T= on obtient: mole MeOH/mole HC condensée = 0.2/100

$$\begin{aligned} (M_{\text{MeOH}})_2 &= [0,51 \text{ lb/MMscf} / 18 (\text{lb/lbmole})] 0.2/100 (\text{lb MeOH/lb HC}) 32 \text{ lb/lbmole} \\ &= 1,8 * 10^{-3} \text{ lb/MMscf} \end{aligned}$$

- **Quantité globale de MeOH à injecter**

$$M_{\text{MeOH}})_t = 0,93 + 0,0018 = 0,706 \text{ lb/MMscf}$$

IV)-2-2- 8 détermination de débit d'injection du MEOH

Le débit d'injection de MEOH est :

$$D = (M_{\text{MeOH}}) * Q$$

(M_{MeOH}) : quantité de MEOH

Q : débit du gaz.

Remarque : 1 lb/mmscf = 16.01 kg/mmscm

$$V = 0,931 * 16,01 = 11,3 \text{ kg/mmscm}$$

$$D = 11,3 \text{ kg/mmscm} * 30420 \text{ sm}^3/\text{h} = 0,34 \text{ kg/h}$$

$$\text{Donc: } D = 8,25 \text{ kg/J}$$

$$D = 10,44 \text{ l/J}$$

6-POIT 32 (E-208)

- **Quantité de MeOH dans la solution aqueuse**

$$58,03/100 = M_{\text{meoh}} / (M_{\text{Meoh}} + M_{\text{eau}})$$

$$(M_{\text{MeOH}})_1 = \frac{M_{\text{eau}}}{(100 - x_{\text{meoh}})} * x_{\text{meoh}}$$

$$\begin{aligned} (M_{\text{MeOH}})_1 &= 0,51(\text{lb/mmscf}) / (100-58) * 58 \\ &= 0,704 \text{ lb/mmscf} \end{aligned}$$

- **Quantité de MeOH dans la phase vapeur**

Hors échelle

- **Quantité de MeOH dans la phase hydrocarbures liquide**

La phase hydrocarbure liquide est négligeable

- **Quantité globale de MeOH à injecter**

$$(M_{\text{MeOH}})_t = 0,704 \text{ lb/MMscf}$$

IV)-2-2- 9 détermination de débit d'injection du MEOH :

Le débit d'injection de MEOH est :

(M_{MeOH}) : quantité de MEOH

$$D = (M_{\text{MeOH}}) * Q$$

Q : débit du gaz.

Remarque : 1 lb/mmscf = 16.01 kg/mmscm

$$V = 0,704 * 16,01 = 11,27 \text{ kg/mmscm}$$

$$D = 11,27 \text{ kg/mmscm} * 220111 \text{ sm}^3/\text{h} = 2,48 \text{ kg/h}$$

$$\text{Donc: } D = 59,54 \text{ kg/J}$$

$$D = 75,36 \text{ l/J}$$

IV)-2-2- 10 débit total d'injection du MEOH pour éviter la formation d'hydrates dans la section cryogénique

Le débit total d'injection du MEOH pour éviter la formation d'hydrates est :

$$\text{DinjT} = \text{D1} + \text{D2} + \text{D3} + \text{D4} + \text{D5}$$

Donc :

$$\text{DT} = 26,72 + 95,28 + 35,18 + 10,44 + 75,36 = 260,8 \text{ L/J}$$

$$\text{DinjT} = 260,8 \text{ L/J}$$

B- teneur en eau = 0,25 lb/mmcsf

On fait la même méthode précédente pour teneur en eau = **0,25 lb/mmcsf**

On trouve :

1- POIT 23 (D-203)

$$\text{Dinj} = 13,10 \text{ l/J}$$

2- POIT 24 (FV-204)

$$\text{Dinj} = 13,09 \text{ l/J}$$

3- POIT 18 admissions Expander (K-201)

$$\text{D} = 47,69 \text{ l/J}$$

4- POIT 41 tête dethaniseur (C-201)

$$\text{D} = 17,59 \text{ l/J}$$

5- POIT 46 fonds de D-205

$$\text{D} = 5,11 \text{ l/J}$$

6- POIT 32 (E-208)

$$\text{D} = 36,92 \text{ l/J}$$

$$\text{DT} = 13,1 + 47,69 + 17,59 + 5,11 + 36,92 = 120,4 \text{ L/J}$$

$$\text{DinjT} = 120,4 \text{ L/J}$$

C- teneur en eau = 0,15 lb/mmcsf

On fait la même méthode précédente pour teneur en eau = **0,15 lb/mmcsf**

On trouve :

7- POIT 23 (D-203)

$$\text{Dinj} = 7,57 \text{ l/J}$$

8- POIT 24 (FV-204)

$$\text{Dinj} = 7,57 \text{ l/J}$$

9- POIT 18 admissions Expander (K-201)

$$D = 29,6 \text{ l/J}$$

10- POIT 41 tête dethaniseur (C-201)

$$D = 10,02 \text{ l/J}$$

11- POIT 46 fonds de D-205

$$D = 3,03 \text{ l/J}$$

4 .POIT 32 (E-208)

$$D = 21,8 \text{ l/J}$$

$$DT = 21,8 + 3,03 + 10,02 + 29,6 + 7,57 = 72,02 \text{ L/J} \quad \text{DinjT} = 72,02 \text{ L/J}$$

Les résultants obtenu est résumé dans le tableau 18 suivants :

Teneur en eau / Points		23	24	18	41	46	32
10,8ppm	Pression de service (psi)	1363,28	377,07	1363,28	342,27	324,86	294,41
	Température de service (f°)	53,6	48,2	53,6	17,24	-10,66	-45,76
	TFH (W0%) De MEOH (f°)	61,7	60,8	62,6	57,2	56,3	55,4
	TFH (w58%) De MEOH (f°)	12,88	11,98	13,78	8,38	7,48	6,58
	Q (MEOH) (l/j)	26,72	26,72	95,28	35,18	10,44	75,36
							Q Total=260,8l/j
5ppm	Pression de service (psi)	1363,28	377,07	1363,28	342,27	324,86	294,41
	Température de service (f°)	53,6	48,2	53,6	17,24	-10,66	-45,76
	TFH (W0%) De MEOH (f°)	61,7	60,8	62,6	57,2	56,3	55,4
	TFH (w58%) De MEOH (f°)	12,88	11,98	13,78	8,38	7,48	6,58
	Q (MEOH) (l/j)	13,10	13,10	47,69	17,69	5,11	36,92
							Q Total=120,4 l/j
	Pression de service (psi)	1363,28	377,07	1363,28	342,27	324,86	294,41

3ppm	Température de service (f°)	53,6	48,2	53,6	17,24	-10,66	-45,76
	TFH (W0%) De MEOH (f°)	61,7	60,8	62,6	57,2	56,3	55,4
	TFH (w58%) De MEOH (f°)	12,88	11,98	13,78	8,38	7,48	6,58
	Q (MEOH) (l/j)	7,57	7,57	29,6	10,02	3,03	21,8
							Q Total = 72,02 l/j

La figure suivant représente La quantité de MEOH nécessaire pour inhibiter la formation d'hydrates dans la section cryogénique en fonction de la teneur en eau (sortie des hydrateur) ;

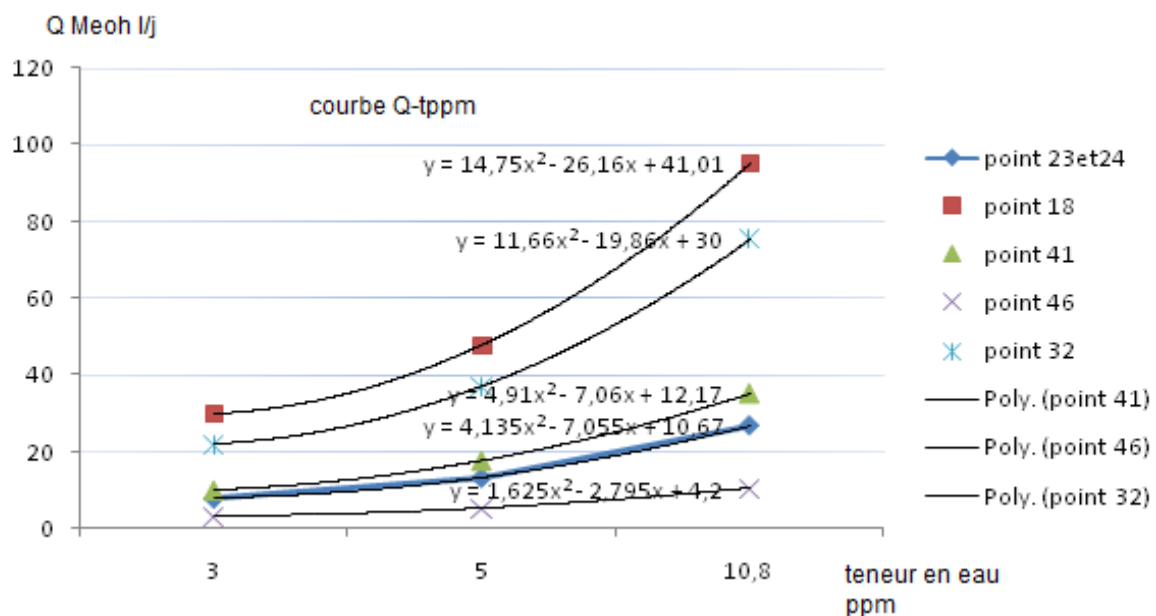


Figure 19 : courbe (Q-t ppm) quantité de MEOH en fonction de la teneur en eau dans la section cryogénique

La courbe (Q-tpm) c'est une courbe polynomiale, à partir de cette courbe on peut construire la quantité de méthanol nécessaire pour empêcher la formation d'hydrate dans la section cryogénique au cours de l'exploitation.

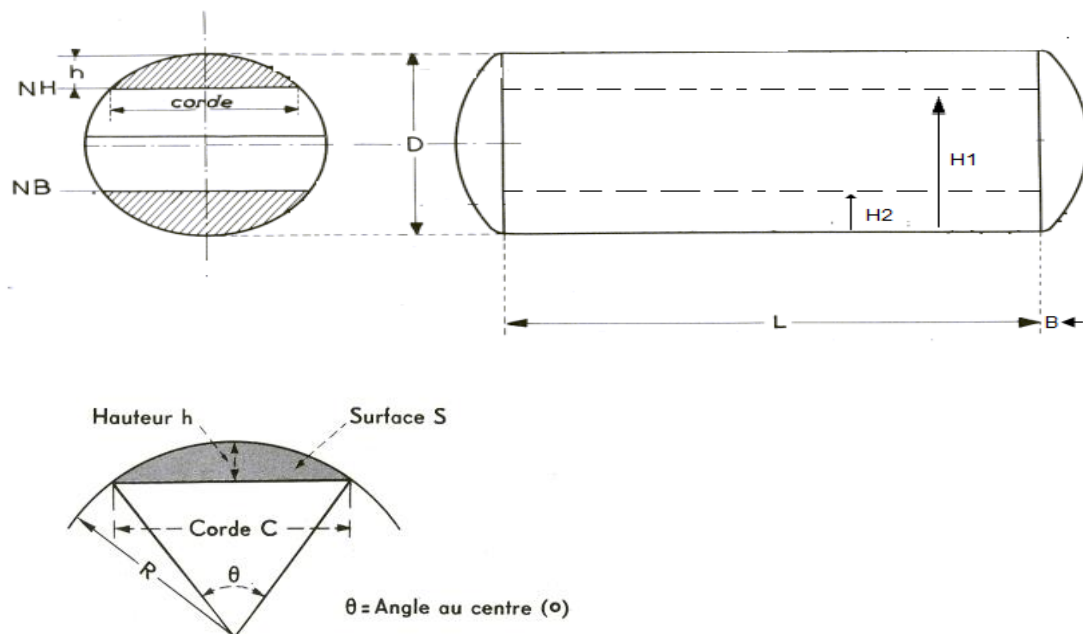
IV)-3- Estimation du volume de réservoir de MEOH

Le débit total d'injection du MEOH pour éviter la formation d'hydrates dans la section cryogénique pour les trois trains avec teneur en eau 10,8 ppm :

$$DT_{inj} = 260,8 * 3 = 782,4 \text{ L/J}$$

$$DT_{inj} = 285,5 \text{ m}^3/\text{an}$$

On peut estimer le volume de ballon de MEOH pour un débit moyenne, c.-à-d. $285,5 / 8 = 35,68$ cela correspondra à un volume propre au niveau du méthanol :



Le rapport L/D de longueur au diamètre est fonction de la pression de service on adopte dans notre cas la valeur suivant :

$$2 < L/D > 3 \quad \text{pour } P < 7 \text{ bar}$$

Pour $L/D = 3$ on a : $D = 0,75 V^{1/3}$ (voir P. wuithier , tome 2 page 1386)

Le tableau 19 extrait du « Chemical Enginners' Handbook » de J.H.Perry page 31, donne directement les aires de segments en fonction de l'angle au centre θ , de la hauteur h , de la corde C du segment et du rayon R .

Tableau 19 : segment circulaire

θ	h/R	C/R	h/C	S/R ²	θ	h/R	C/R	h/C	S/R ²
1	0.000038	0.017453	0.002177	0.0000005	41	0.063328	0.700415	0.090415	0.0297629
2	.000151	.034905	.004326	.0000035	42	.066420	.716736	.092670	.0319538
3	.000343	.052354	.006552	.0000119	43	.069582	.733002	.094927	.0342465
4	.000609	.069799	.008725	.0000283	44	.072816	.749213	.097190	.0366432
5	.000952	.087239	.010913	.0000554	45	.076121	.765367	.099457	.0391456
6	.001371	.104672	.013098	.0000956	46	.079495	.781462	.101730	.0417558
7	.001865	.122097	.015275	.0001519	47	.082940	.797498	.104000	.0444755
8	.002436	.139513	.017461	.0002266	48	.086455	.813473	.106278	.0473066
9	.003083	.156918	.019647	.0003226	49	.090039	.829386	.108561	.0502508
10	.003805	.174311	.021829	.0004423	50	.093692	.845237	.110847	.0533100
11	.004604	.191692	.024018	.0005886	51	.097415	.861022	.113139	.0564859
12	.005479	.209057	.026207	.0007639	52	.101206	.876742	.115434	.0597801
13	.006428	.226406	.028391	.0009708	53	.105067	.892396	.117736	.0631944
14	.007454	.243739	.030582	.0012121	54	.108984	.907981	.120040	.0667303
15	.008555	.261052	.032771	.0014901	55	.112989	.923497	.122349	.0703895
16	.009732	.278346	.034963	.0018076	56	.117052	.938943	.124664	.0741733
17	.010984	.295619	.037156	.0021671	57	.121182	.954318	.126983	.0780835
18	.012312	.312867	.039352	.0025711	58	.125380	.969619	.129308	.0821214
19	.013714	.330095	.041547	.0030222	59	.129644	.984847	.131639	.0862884
20	.015192	.347296	.043744	.0035229	60	.133975	1.000000	.133975	.0905860
21	.016745	.364471	.045943	.0040756	61	.138371	1.01508	.136315	.0950155
22	.018373	.381618	.048145	.0046829	62	.142833	1.03008	.138662	.0995782
23	.020075	.398736	.050347	.0053473	63	.147360	1.04500	.141014	.1042754
24	.021852	.415823	.052551	.0060712	64	.151952	1.05984	.143373	.1091083
25	.023704	.432879	.054759	.0068570	65	.156609	1.07460	.145737	.1140780
26	.025630	.449902	.056968	.0077072	66	.161329	1.08928	.148106	.1191858
27	.027630	.466891	.059178	.0086242	67	.166114	1.10387	.150483	.1244328
28	.029704	.483844	.061392	.0096103	68	.170962	1.11839	.152864	.1298199
29	.031852	.500760	.063607	.0106679	69	.175874	1.13281	.155255	.1353483
30	.034074	.517638	.065826	.0117993	70	.180848	1.14715	.157650	.1410188
31	.036370	.534477	.068048	.0130069	71	.185885	1.16140	.160053	.1468325
32	.038738	.551275	.070270	.0142930	72	.190983	1.17557	.162460	.1527902
33	.041180	.568031	.072496	.0156598	73	.196143	1.18965	.164875	.1588927
34	.043695	.584743	.074725	.0171095	74	.201365	1.20363	.167298	.1651409
35	.046283	.601412	.076957	.0186444	75	.206647	1.21752	.169728	.1715355
36	.048944	.618034	.079193	.0202666	76	.211989	1.23132	.172164	.1780773
37	.051676	.634609	.081430	.0219784	77	.217392	1.24503	.174608	.1847666
38	.054481	.651136	.083671	.0237818	78	.222854	1.25864	.177059	.1916045
39	.057359	.667614	.085917	.0256790	79	.228375	1.27216	.179518	.1985914
40	.060307	.684040	.088163	.0276720	80	.233956	1.28558	.181985	.2057277

L'hypothèse L/D = 3D donne une première approximation sur le diamètre :

$$D = 0,75 (35,68)^{1/3} = 2,43 \text{ m}$$

Pour des ballons de diamètre supérieur à 60 cm, le niveau bas NB doit se situer à 20 ou 30 cm au dessus du fond.

On estime généralement que la hauteur entre NH et le sommet du ballon doit être de 15 à 20 cm.

Adoptons D = 2,43m, soit R = 1,21 m et prenons 20 cm pour les hauteurs des segments circulaire supérieur et inférieur :

$$h/R = 0,15/1,21 = 0,123$$

Le tableau d'évaluation donne pour cette valeur :

- ✧ aire du segment = 0,038 R²
- ✧ aires des 2 segments = 0,116 (1,21)² = 0,111
- ✧ aire entre NB et NH = $\pi (1,21)^2 - 0,111 = 4,49$

on en déduit la longueur du ballon :

$$L = 35,68 / 4,49 = 7,9$$

On a D = H1 + h

$$\text{Donc : } H1 = 2,43 - 0,15 = 2,28\text{m et } b = 0,5\text{m}$$

IV)-3- 1- calcul du volume total du ballon du MEOH

$$V = (3L+4b) * (J * D^2) / 12$$

$$V = (23,7+2) * \frac{3,14 * (2,43) * (2,43)}{12}$$

$$V = 39,7 \text{ m}^3$$

IV)-3- 2- calcul du volume partiel a hauteur du niveau du MEOH H₁

$$V_1 = \frac{1}{6} * J * 2 * b * D^2 * f(Z_e) + \frac{1}{4} * J * D^2 * L * f(Z_c)$$

f (Z_e) : coefficient elliptique

f (Z_c) : coefficient de cylindre horizontal

$$f(Z_e) = f(Z_c) = \frac{H_1}{D} = 0,938$$

$$V_1 = \frac{1}{6} * 3,14 * 2 * 0,5 * (2,43)^2 * 0,938 + \frac{1}{4} * 3,14 * (2,43)^2 * 7,9 * 0,938$$

Donc :

$$V_1 = 35,8 \text{ m}^3$$

IV)- 3- 3- calcul du volume partiel a hauteur du niveau de MEOH H₂

$$f(Z_e) = f(Z_c) = \frac{H_2}{D} = 0,082$$

Donc :

$$V_2 = 13,53 \text{ m}^3$$

IV)-3-4-calcul du volume propre au niveau 100 % du MEOH

$$V_3 = V_1 - V_2$$

$$V_3 = 35,8 - 13,53 = 22,27 \text{ m}^3$$

$$V_3 = 22,27 \text{ m}^3$$

Donc :

le niveau à 100% correspond au volume de 22270L, Soit 111 futs de 200 litres.

la quantité total de MEOH = $285500 / 22270 * 111 = 1423$ futs, soit 1423 futs de 200litres par an.

Notre but maintenant est d'évaluer le gain, obtenu à partir de cette Etude

Le tableau 20 suivant représente les heures d'arrêt en 2012 à cause de formation des hydrates :

Trains	Durée d'arrêt (heure)	Production de GPL en 2012(tonne)	Débit moyenne (T/h)	MAP (tonne)	Taux de MAP/production
Train 1	-	1073368	122,53	90954,02	8,47%
Train2	32,15 29,3				
Trains 3	5,3 14,5 661,05				
Total d'arrêt	742,3				

Estimer le coût de l'injection de méthanol :

Du calcul plus tôt, le taux d'injection était ,285500L/an.

Le litre de MEOH vent \$0.27 donc :

$2855000l/an * 0.27\$ /L = 77085 \$/an$

- le manque à produire de GPL a cause de formation des hydrates pendant une année :
 $90954,02 \text{ tonne} * 750 \$ = 68215500\$$

IV)-4- gain entre les deux modes d'exploitation

Gain = $68215500\$ - 77085 \$ = 68138415\$$

Gain = 68138415\$

VI -5- Recommandation

Le taux d'injection de méthanol dans la section cryogénique sur les différents points d'injection que nous avons définie, par exemple, 260,8L/jour convertit à seulement 10,86L/h ou 0,18L /min ou 3ml/s, des gouttelettes de méthanol. Un autre aspect de l'injection d'inhibiteur est que, dans les différents points il est à différents pression et faible taux. Il avant la pompe à piston plongeur pour chaque point d'injection, elle conçu pour gérer ces conditions ~ faible taux et des pressions élevées.

Conclusion générale

Ce sujet est un travail réalisé dans une unité de production de GPL, et qui porte sur la mesure et la prédiction des conditions de formation d'hydrates sur la section cryogénique ainsi que l'influence de l'injection de méthanol sur la température de formation d'hydrates et sur la zone de stabilité d'hydrates formés dans la section cryogénique.

Les hydrates sont habituellement considérés comme des sources nuisances possible lors de démarrage de l'unité GPL2. A travers ce travail, nous voulons offrir une étude aux SONATRACH qui sera utile et qui permis de mettre les conditions opératoire au cours de la production de GPL dans l'unité GPL2, en dehors de la zone de formation et stabilité d'hydrates, ainsi permettre de l'augmentation de la production jusqu'à **8,47% de GPL**.

Le travail réalisé à travers ce mémoire est résumé dans les points suivants :

- ✓ Nous avons mesuré, dans un premier temps, la température de formation d'hydrates dans la section cryogénique pour différents paliers de pression, ce qui nous permet d'établir une courbe P-T de formation d'hydrates. Cette courbe sera utile pour mettre les conditions d'exploitation en dehors de la zone de formation et de stabilité d'hydrates.
- ✓ Nous avons ensuite définie les différents points d'injection de méthanol pour empêcher la formation d'hydrates dans la section cryogénique.
- ✓ Nous avons aussi étudié l'influence de l'inhibiteur Méthanol sur la température de formation d'hydrates.
- ✓ Nous avons aussi déterminé la quantité nécessaire de l'inhibiteur Méthanol pour empêcher la formation d'hydrates dans la section d'étude au cours de la production.
- ✓ Nous avons aussi estimé le volume de réservoir de Méthanol.

A la fin de ce travail, il nous semble particulièrement important de souligner qu'un meilleur contrôle de formation d'hydrates dépend essentiellement de la détermination des conditions de formation d'hydrates et de la zone de stabilité d'hydrates formés.

RESUME

L'exploitation du GPL s'est heurtée à des difficultés liées au bouchage des conduites par dépôts des hydrates (formation des bouchons). Pour éviter ce problème, Les exploitants cherchent à déterminer Les conditions aux quelles se forment ces bouchons

Ce travail a été réalisé sur l'unité GPL2 de la région de HASSI-MESSAOUD, une unité qui a connu de problèmes de formation d'hydrates lesquels ont provoqués la perturbation de la production.

L'objectif de ce travail est d'étudier les conditions de formation et stabilité d'hydrates et d'établir la courbe de formation d'hydrates déterminant les zones de sécurité permettant aux exploitants de travailler en dehors de ces conditions au cours de l' exploitation, Aussi il a été étudié l'influence d'inhibiteur méthanol sur la température de formation et stabilité d'hydrates et il a été déterminé la quantité nécessaire de l'inhibiteur Méthanol pour empêcher la formation d'hydrates dans la section cryogénique au cours de la production.

MOTS CLE : hydrates , exploitation, Méthanol , cryogénique, GPL2.

ملخص

واجه مهندسو الاستغلال صعوبات تتعلق بإنسداد الأنابيب (تشكيل سدادة). لتجنب هذه المشكلة يسعى المهندسين لتحديد ما هي الشروط لتشكيل الهيدرات
تم تنفيذ هذا العمل على وحدة تمبيع الغاز الطبيعي في منطقة حاسي مسعود وهي الوحدة التي شهدت مشاكل تشكل الهيدرات التي تسببت في تعطل الانتاج والهدف من هذا العمل هو دراسة ظروف تكوين واستقرار الهيدرات وإنشاء منحنى تشكيل الهيدرات وتحديد مناطق أمانة مما يسمح للمهندسين للعمل خارج تلك الظروف خلال العملية، كما تم دراسة تأثير الميثانول المانع على درجة حرارة تكوين واستقرار الهيدرات و تحديد المبلغ المطلوب من الميثانول المانع لمنع تشكيل الهيدرات في قسم المبردة في الإنتاج
كلمات الرئيسية: هيدرات والاستغلال والميثانول، التجميد